This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX HE1Q M

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

PAGE 1
SHORT

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
L. HENRY, W. SPRING et P. VAN ROMBURGH.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS. P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XXIV.
(2e Série T. IX)

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1905.

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE
MAY 19 1917
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts. (Cinquième Communication).

La formation du dichlorure de benzophénone par l'action du tétrachlorure de carbone sur le benzène,

PAR *M.* I. BOESEKEN.

J'ai démontré dans une communication précédente [1]), que l'action du benzène sur le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium a lieu probablement en trois phases. Cependant on ne peut le prouver directement, par suite de l'action résinifiante du catalyseur sur les produits intermédiaires (comme $C_6H_5CHCl_2$ et $(C_6H_5)_2CHCl$); j'ai attribué cette résinification à la présence simultanée de chlore et d'hydrogène au même atome de carbone. Il était donc probable que le tétrachlorure de carbone, formant des produits stables envers le chlorure d'aluminium, me donnerait des résultats plus satisfaisants.

On peut s'attendre aux réactions suivantes:

A $CCl_4 + C_6H_6 = C_6H_5CCl_3 + HCl$

B $C_6H_5CCl_3 + C_6H_6 = (C_6H_5)_2\,CCl_2 + HCl$

C $(C_6H_5)_2CCl_2 + C_6H_6 = (C_6H_5)_3CCl + HCl$

[1]) Ce Recueil XXII. p. 305.

Digitized by Google

Quand on opère de la manière ordinaire, en laissant couler le tétrachlorure de carbone dans le benzène ou ses homologues en excès, on sait que trois atomes de chlore sont remplacés, tandis que le quatrième résiste.

Seulement les hydrocarbures aromatiques chlorés et bromés donnent d'autres résultats; on obtient les dichlorures des benzophénones chlorées ou bromées [1]), quoique la formation de $(C_6H_4Cl)_3CCl$ etc ne soit pas impossible. [2])

En chargeant la molécule du benzène avec un ou quelques atomes qui diminuent l'activité de la molécule, on peut donc en effet arrêter la réaction. Il me semblait intéressant de rechercher, si l'on pouvait atteindre ce même but avec le benzène lui-même et ses homologues. Quoique je n'aie pas encore réussi à réaliser la réaction A, [3]) on peut facilement arrêter la réaction à la deuxième phase et préparer presque exclusivement le dichlorure de benzophénone, quand on prend soin d'employer toujours un excès du chlorure carbonique.

On mélange le chlorure d'aluminium, finement pulvérisé, avec le chlorure de carbone (qui n'ont aucune action l'un sur l'autre) et on introduit dans le mélange goutte à goutte, en agitant fortement, l'hydrocarbure aromatique, jusqu'à ce que le catalyseur ait disparu. Il s'est formé alors deux couches. La couche supérieure représente l'excès de chlorure carbonique; la couche inférieure est formée principalement d'une combinaison du dichlorure de benzophénone etc. avec le chlorure d'aluminium. Ces produits ne cristallisent pas [4]), mais ils donnent facilement avec le benzène les dérivés du chlorure de triphénylméthane.

---

[1]) Norris et Green. Chem. Cent. Blatt, 1902 I. p. 463

[2]) Gomberg. B. 1904 p. 1626.

[3]) „ (v. ibid) mentionne que le trichlorotoluène $C_6H_5CCl_3$ donne en le condensant avec le benzène et le chlorure d'aluminium un très mauvais rendement en $(C_6H_5)_3CCl$. Ce fait est probablement en rapport avec la difficulté de réaliser la première phase.

[4]) Ce Recueil XXIII p. 101.

Digitized by Google

$$(C_6H_5)_2CCl_2AlCl_3 + C_6H_6 = (C_6H_5)_3CCl + HCl + AlCl_3.$$

Lavés avec de l'eau glaciale pour enlever le chlorure d'aluminium, ils donnent le dichlorure de la benzophénone et de ses homologues; on peut distiller le premier dans le vide; les homologues subissent alors une décomposition plus ou moins profonde. C'est pourquoi je ne les ai pas isolé; ils ont été directement transformés dans les phénones correspondantes en les chauffant pendant quelque temps au bain-marie avec de l'acide acétique glacial.

Le dichlorure de benzophénone obtenu de la manière décrite, a toutes les propriétés du produit obtenu de la benzophénone et du penta-chlorure de phosphore. On peut doser le chlore par titrage:

0.5113 gr. exigèrent 44.4 c.c. $^1/_{10}$ N. de $NaOC_2H_5$.
Trouvé: 30.6 % Cl.
Calculé pour: $(C_6H_5)_2CCl_2$ 29.8.

Le rendement est très satisfaisant: 80 à 90 % de la quantité calculée.

Avec de l'acide acétique glacial le dichlorure donne de la benzophénone très pure.

Pour voir si le trichlorotoluène $CCl_3 . C_6H_5$ ne s'était pas formé j'ai fait bouillir le produit direct de la réaction avec de l'acide sulfurique dilué; le trichlorure devait se transformer alors en acide benzoïque. Le liquide obtenu est extrait quelques fois avec de l'éther; après évaporation de celui-ci et de l'excès du chlorure de carbone on obtient un résidu, dont la réaction n'est que faiblement acide. Il fut extrait avec un peu de soude caustique; cette solution fut acidulée et épuisée avec de l'éther, mais je n'ai jamais pu constater la moindre trace d'acide benzoïque.

Le toluène pur (le toluène du commerce se colore fortement) donne aussi facilement le dichlorure de diméthylbenzophénone. Quand on maintient la température à 40° et quand on dilue le carbure avec du tétrachlorure de carbone, on obtient, après l'éloignement du chlorure d'aluminium et l'évaporation du chlorure carbonique, un liquide presque

Digitized by Google

incolore, dont le titre est à peu près celui du dichlorure. En le distillant il se décompose partiellement.

0.4725 gr. exigèrent 34,9 c.c. $^1/_{10}$ N. $NaOC_2H_5$.
Trouvé: 26.0 Cl %.
Calculé pour $(CH_3C_6H_4)_2CCl_2$: 26.6.

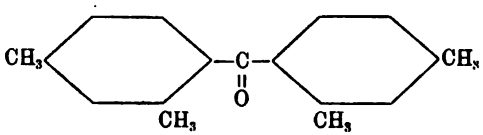
Ce produit peut être un mélange de quelques isomères. [1]) La décomposition en le destillant montre probablement la présence d'un corps orthométhylé; il est cependant pour la plus grande partie le chlorure de para-diméthylbenzophénone, car, décomposé avec de l'acide acétique, la p.p. diméthylbenzophénone cristallise en belles aiguilles (p de f = 93°); je l'ai recristallisé par l'éther de pétrole.

0.2011 gr. donnèrent 0.1737 gr. CO_2 et 0.1180 gr. H_2O,
Trouvé: 86.4 % C et 6.5 % H
Calculé pour $(CH_3C_6H_4)_2CO$: 86.7 „ C „ 6.7 „ H.

Avec le m. xylène on ne peut pas éviter une certaine résinification; je n'ai donc pas isolé le dichlorure, mais le produit brut est chauffé avec l'acide acétique glacial puis distillé sous pression réduite. Il bout à une pression de 8 mm. à 202° (non corrigé). C'est alors une huile incolore, avec une faible odeur de benzophénone.

0.268 gr. donnèrent 0.194 gr. H_2O et 0.842 gr. CO_2.
Trouvé: 8.0 % H. et 85 7 C.
Calculé pour $((CH_3)_2C_6H_3)_2CO$: 7.6 „ H. „ 85.7 C.

Quant aux positions des groupes méthyle, il est probable que nous avons affaire à la 1,3, 1,3 tétraméthylbenzophénone.



Je donnerai dans une communication suivante, des détails sur ce corps; il est probablement identique à la dixylylcé-

---

[1]) Ce R. XXIII p. 105 Le catalyseur ne se combinant pas avec le tétrachlorure de carbone, on peut s'attendre aussi à la formation d'un produit ortho-substitué.

Digitized by Google

tone, obtenue par RILLIET et ADOR [2]) et par ELBS [3]) du métaxylène et du chlorure de carbonyle.

Il est remarquable que l'anisol qui est en général très facilement attaqué, soit presque sans action sur le tétrachlorure de carbone, je n'ai pu obtenir que des traces de p.p.′ diméthoxyl benzophénone. Ce n'est pourtant pas un fait isolé. J'ai remarqué que le produit d'addition du chlorure d'aluminium avec le chlorure paranitrobenzylique [3]) n'est pas attaqué non plus par l'anisol quoique le chloro- et le bromobenzène dont les atomes d'hydrogène réagissent beaucoup moins facilement donnent quantitativement les diphénylméthanes correspondants. Je présume que cette conduite de l'anisol est due à la formation d'une combinaison moléculaire avec le catalyseur, qui empêche celui-ci d'exercer son action particulière.

Assen, Octobre—Décembre 1904.

Laboratoire chimique de l'école secondaire.

---

[1]) B **11**, p. 399.
[2]) J. Pract. Chem. (2) **41**, p. 9.
[3]) Ce Recueil XXIII p. 102.

Digitized by Google

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts,

PAR *M.* I. BOESEKEN.

(*Sixième Communication*).

Dans une communication présentée à l'Académie des Sciences à Amsterdam [1]) j'ai donné un aperçu systématique des divers cas qui peuvent se présenter dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, en tâchant de donner une explication du fait, que les quantités du catalyseur nécessaires sont tantôt minimes, tandis qu'elles s'élèvent une autre fois à une mol. ou plus encore sur des quantités équimoléculaires des produits à condenser. Je veux entrer ici encore dans quelques détails, et en même temps ajoutés les données expérimentales. Dans la réaction nommée en exceptant le chlorure d'aluminium et souvent un dissolvant indifférent comme le sulfure de carbone) trois corps se trouvent dans le produit de réaction: A le chlorure, B le dérivé benzénique, C le produit formé.

Il est évident, que le catalyseur peut seulement effectuer son action spécifique, quand il est en état d'activer le chlorure (A), c'est à dire quand il est libre ou quand il reprend facilement l'état libre.

La réaction dépend donc en premier lieu de la nature

---

[1]) Verslagen Ak. v. Wet. te Amst. 1904, pag. 468.

Digitized by Google

du chlorure. L'atome de chlore doit facilement réagir; le chlorobenzène p. e. ne peut pas être employé pour la synthèse du diphényle; mais pour le reste, quand cet atome peut être facilement remplacé, le chlorure est dans presque tous les cas attaqué en présence du chlorure aluminique par les carbures aromatiques. Les exceptions sont très rares. Je ne connais que deux corps qui résistent et qui contiennent du chlore réagissant facilement; le premier le chlorure de triphénylméthane occupe aussi relativement à d'autres réactions une place exceptionnelle. Le second est l'oxychlorure de phosphore (v. ci-dessous).

D'un autre côté la condensation a lieu avec des chlorures qui doivent se former pendant la réaction; quelques fois ces chlorures ne sont pas connus à l'état libre.

M. Gattermann [1]) a réalisé avec des quantités moléculaires de CO et d'acide chlorhydrique, à l'aide d'un peu de chlorure de cuivre, la synthèse des aldéhydes aromatiques. Il accepte la formation du chlorure formique inconnu.

$$CO + HCl = HCOCl$$
$$HCOCl + C_6H_6 = C_6H_5COH + HCl.$$

La formation des thioanilides à partir des sénévols s'accomplit suivant ce savant [2]) d'une manière analogue

$$C_6H_5 - N = \underset{\underset{S}{\|}}{C} + HCl = C_6H_5 - \underset{\underset{S}{\|}}{\overset{H}{N}CCl}.$$

$$C_6H_5NH\underset{\underset{S}{\|}}{C} - Cl + C_6H_6 = C_6H_5NH - \underset{\underset{S}{\|}}{C} - C_6H_5 + HCl$$

Les anhydrides des acides bibasiques se condensent aussi en formant comme produit principal un acide cétonique; il

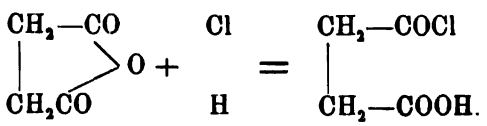
---

[1]) L. Gattermann, B. 1897, p. 1622.

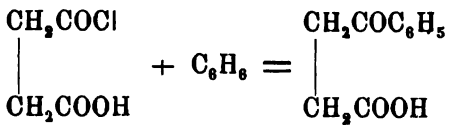
[2]) L. Gattermann, J. pr. Chem. [2], 59, p. 572—94.

Digitized by Google

est très probable que l'anhydride se combine avec une molécule d'acide chlorhydrique dans le sens suivant:



pour donner ensuite l'acide cétonique:

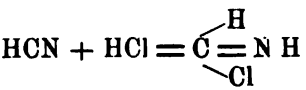


M. Eykman [1]) a montré que les lactones agissent d'une façon analogue; il a e. a. condensé le γ valérolactone avec le benzène en présence d'un excès de chlorure aluminique; la réaction a donc lieu, en deux phases:

$$CH_3 - \underbrace{CH - CH_2CH_2 - CO}_{O} + HCl = CH_3CHClCH_2CH_2COOH$$

$$CH_3CHClCH_2CH_2COOH + C_6H_6 = CH_3CHC_6H_5CH_2CH_2COOH + HCl.$$

Je cite dans ce rapport la synthèse des imides aromatiques [2]) par un mélange équimoléculaire des acides prussique et chlorhydrique, agissant comme le chlorure de l'acide imidoformique



$$C_6H_6 + ClCHNH = C_6H_5CHNH + HCl.$$

Il faut considérer aussi les recherches de M. Scholl et de ses élèves [3]), qui ont étudié l'action du fulminate de mercure sur le benzène et quelques derivés en présence d'un mélange de chlorure aluminique anhydre et hydraté.

Il se forme alors, en même temps, les aldoximes et les nitriles aromatiques, mais quand le chlorure d'aluminium

---

[1]) Eykman, Chemisch Weekblad 1 p. 421.

[2]) L. Gattermann, B. 1898, p. 1149 et 1765.

[3]) B. 1899 pag. 3492, B. 1903, p. 10.

Digitized by Google

anhydre est en excès, ces auteurs obtiennent presque exclusivement les nitriles.

Comme produits accessoires ils constataient la formation d'amides et d'aldéhydes.

M. Scholl présume que l'acide fulminique est dégagé de son sel mercurique par l'acide chlorhydrique et se condense avec le benzène:

$C_6H_6 + CNOH = C_6H_5 - C = NOH$ en donnant l'aldoxime

sous l'influence du corps Al_2OCl_4; l'auteur ne donne pas d'interprétation de ce procès. Je suis d'accord avec M. Scholl quand il suppose que l'acide chlorhydrique donne naissance à l'acide fulminique, mais alors il est très probable que celui-ci se lie avec une molécule de HCl

$$CNOH + HCl = \begin{matrix} H \\ CNOH. \\ Cl \end{matrix}$$

Ce corps a été étudié par M. Nef [1]) qui l'a nommé formyl-chloridoxime; il l'a préparé des fulminates de sodium et de mercure par l'acide chlorhydrique dans des conditions tout à fait analogues à celles de la condensation dont il est question ici. Cette formyl-chloridoxime donnera de la manière ordinaire avec le benzène et le catalyseur l'aldoxime:

$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} CNOH + C_6H_6 = C_6H_5 - \begin{matrix} C \\ H \end{matrix} = NOH + HCl.$$

Quant à la formation des nitriles, surtout en présence d'un excès de chlorure d'aluminium anhydre, M. Scholl pense que l'acide fulminique est attaqué par le catalyseur en remplaçant le groupe hydroxyle par Cl; il admet en même temps que

$$CNOH \rightsquigarrow AlCl_3 \rightsquigarrow CNCl \rightsquigarrow ClCN$$

l'atome de Cl passera à l'atome de carbone. Il est beaucoup

---

[1]) Lieb. Ann. 280, p. 307.

Digitized by Google

plus probable que la formylchloridoxime qui entre facilement en réaction

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C = NOH - H_2O = C \equiv N \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ Cl \qquad\qquad\qquad\qquad Cl \end{array}$$

perdra sous l'influence déshytratante du chlorure d'aluminium anhydre une molécule d'eau pour donner le chlorure de cyanogène.

Celui-ci, dont la présence a été constatée par M. Scholl, subit alors la condensation normale.

Un procès analogue est la formation d'aniline [1]) par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le benzène en présence d'un excès du catalyseur; on peut représenter cette action par les équations suivantes:

$$\begin{array}{l} {}^{H}_{Cl}NH_2OH - H_2O = ClNH_2 \\ \qquad ClNH_2 + C_6H_6 = C_6H_5NH_2HCl. \end{array}$$

La condition principale pour que la réaction ait lieu est donc la présence d'un chlorure (bromure) mobile et d'un dérivé benzénique, Quant aux conditions qui déterminent l'activité et les quantités nécessaires du catalyseur, nous pouvons distinguer les cinq cas suivants:

I. *Le chlorure d'aluminium ne se lie pas à un des corps indiqués par* A (*le chlorure*), B (*le dérivé benzénique*) *et* C (*le produit formé*), *ou mieux les combinaisons sont dissociées à la température de la réaction.*

Nous avons alors affaire à l'action catalytique la plus pure: une trace du chlorure aluminique suffira pour condenser des quantités illimitées d'A et de B.

C'est par exemple le cas dans la synthèse de chloro-(bromo) benzène; j'ai obtenu plus d'un kilogramme de chlorobenzène en chlorurant le benzène pur et soigneuse-

---

[1]) C Graebe, B. 1901, p. 1778. Jaubert, C. R. 1901, p. 841.

Digitized by Google

ment séché en présence d'un demi-gramme du catalyseur récemment préparé, sans que celui-ci êut sensiblement diminué.

Aussi en faisant agir le chlorure de benzyle sur le benzène on peut employer de très petites quantités du chlorure aluminique, quand on opère de la façon suivante.

On fait couler goutte à goutte le chlorure benzylique (25.2 gr. = $^1/_5$ mol.) dilué avec le benzène (78 gr. = 1 mol.) dans un excès de benzène (300 gr.), dans lequel est suspendu le catalyseur (2.7 gr. = $^1/_{50}$ mol.) finement pulvérisé, en agitant fortement et en prenant soin que la température ne surpasse pas 10°. Le liquide se colore légérement. Quand on a introduit la moitié du chlorure de benzyle, on éloigne la liqueur du chlorure aluminique et on la remplace par du benzène (300 gr.) pur. (Cette manipulation est nécessaire, par ce que le diphénylméthane formé est aussi attaqué par le catalyseur.) Puis on continue l'opération de la manière décrite. Il reste dans le ballon encore un peu de chlorure d'aluminium imbibé d'une huile brune qui, décomposée avec de l'eau, donne un mélange de diphénylméthane (constaté par l'odeur) et d'anthracène. Les quantités de ces produits sont d'ailleurs très minimes.

Le rendement en diphénylméthane est de 32 gr., c'est à dire de 96 %; mais l'opération dure assez longtemps (3^h).

Je fixe ici l'attention sur le travail de T. Estreicher [1]) qui, en partant de 150 gr. de chlorure butylique normal (± $1^1/_2$ mol.) et d'un grand excès de benzène (± 9 mol.), a obtenu avec 20 gr. ($^1/_6$ mol.) du catalyseur, employé sous forme d'un mélange d'aluminium pulvérisé et de chlorure mercurique, un rendement de 95 % en butylbenzène. Ce dernier était un mélange de n. butyl- et sec. butylbenzène; le chlorure d'aluminium avait donc en même temps converti une partie du chlorure organique en son isomère.

---

[1]) T. Estreicher, B. 1900, p. 436; v. aussi E. Baedtker, Bull. Soc Chim. [3], 25, p. 843.

Digitized by Google

A. Mouneyrat et Ch. Pouret [1]) ont condensé 250 gr. de monochlorobenzène avec 320 gr. de benzène en n'employant que 2 grammes du catalyseur.

II. *Le chlorure d'aluminium se combine avec le chlorure* (A). Ce corps peut être plus ou moins facilement dissociable; quand la combinaison est très stable on peut se figurer que le catalyseur est paralysé, et la réaction n'a pas lieu dans les conditions normales.

L'oxychlorure de phosphore se lie à une molécule du chlorure aluminique sous dégagement de chaleur considérable [2]) et forme un produit blanc, qu'on peut récristalliser par le benzène bouillant sans décomposition.

Quand on fait bouillir ce corps pendant quelque temps avec du benzène il se dégage une trace d'acide chlorhydrique, mais je n'ai jamais constaté la formation du triphénylphosphineoxyde.

Il ressort des recherches de Michaelis et de ses élèves [3]), que la cause de cette inertie remarquable ne doit pas être cherchée dans les atomes de chlore. Ils ont réalisé avec succès la synthèse des phosphines aromatiques en traitant le trichlorure de phosphore en présence du catalyseur par les carbures benzéniques, et ce qui est remarquable, le chlorure de phosphore ne se combine pas facilement avec le chlorure aluminique.

Le chlorure de triphénylméthane, n'est pas non plus attaqué par les carbures aromatiques, quoique l'atome de chlore soit très mobile (v. ci-dessus).

Dans tous les autres cas la réaction a lieu et s'écoule généralement d'une façon très régulière et avec des rende-

---

[1]) A. Mouneyrat et Ch. Pouret, Centr. Blatt. II p. 973; Bull. Soc. Chim. [3], **19**, p. 801.

[2]) Casselmann, Ann. 98, p. 220.

[3]) Michael, Lieb. Ann. **293**, p. 193 et 259; **294**, p. 1—55 et **315**, p. 43.

Digitized by Google

ments théoriques, surtout quand le chlorure n'est pas décomposé à des températures peu élevées [1]).

Le chlorure d'aluminium se liant aussi au produit formé (C) *une molécule du catalyseur sera nécessaire et suffisante.*

Nous pouvons distinguer ici encore les deux catégories suivantes.

a. Le catalyseur est lié dans le voisinage immédiat de la place où la condensation a lieu: ceci se passe dans la synthèse des cétones, sulfones, etc., à partir des chlorures d'acides, où il est combiné au groupe carbonyle (sulfuryle), p. e.:

$$C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{CO}-AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CO}-AlCl_3 + HCl \text{ [2])}.$$

Il est probable que les synthèses de Gattermann et R. Scholl (l. c.) appartiennent à cette catégorie. Les aldéhydes resp. aldoximes aromatiques forment du moins facilement des combinaisons moléculaires avec le chlorure aluminique.

b. Le catalyseur forme un produit d'addition moléculaire avec le chlorure (A), mais il n'est pas lié dans le voisinage du chlore p. e.

$$AlCl_3 . pNO_2C_6H_4CH_2Cl + C_6H_6 = AlCl_3 . pNO_2C_6H_4CH_2C_6H_5 + HCl$$

où il s'est combiné avec le groupe nitro [3]).

III. *Le catalyseur se combine facilement avec le dérivé benzénique* (B) *et peu avec le chlorure* (A).

Le chlorure aluminique étant lié dans une autre molécule que le chlorure, il ne peut que difficilement activer l'atome de chlore. Il dépend donc principalement de l'activité de l'hydrogène du dérivé benzénique, si la réaction aura lieu.

---

[1]) Combes, C. R. 103, p. 816. Böeseken, Recueil, XX, p. 103.

[2]) Ce Recueil XIX, p. 20.

[3]) Ce Recueil XXIII, p. 103.

Digitized by Google

Cette activité est en rapport avec le groupe substituant. Ce dernier peut accélérer (*a*) ou diminuer cette activité (*b*).

L'aniline p. e. est attaquée plus facilement que le benzène, tandis que les groupes COOH, NO_2, $COCH_3$ etc., protègent les autres atomes d'hydrogène.

a. Dans le premier cas l'action a lieu quelquefois mais se ralentit en général considérablement.

L'anisol forme avec le chlorure d'aluminium un produit d'addition bien cristallisé; on peut le préparer en dissolvant l'anisol dans un excès de sulfure de carbone et en introduisant dans la solution une molécule de chlorure d'aluminium; celui-ci se dissout avec dégagement de chaleur. On évapore le sulfure de carbone dans un courant d'air sec; le produit d'addition se sépare sous forme de gros cristaux très susceptibles à l'humidité.

Chauffés, après les avoir décomposés avec un peu d'eau, dans une capsule de platine ils donnaient 20.7 % Al_2O_3 au lieu de 21.2 %, qu'on calcule pour $C_6H_5OCH_3AlCl_3$.

Ce produit n'est pas attaqué par le tétrachlorure de carbone à la température ordinaire. En le faisant bouillir avec le chlorure organique il y a certainenent un dégagement d'acide chlorhydrique, mais la masse se colore fortement et on n'obtient que des résines. Dans ces conditions le chlorure inorganique saponifie l'anisol et il en résulte alors un procès très compliqué.

Le chlorure benzylique, qui agit très énergiquement sur le benzène en présence du catalyseur, se condense si lentement avec l'anisol, que la vitesse de la réaction pouvait être mesurée à la température ambiante [1]).

b. Dans le second cas la réaction n'a pas lieu.

J'ai tâché en vain de condenser le nitrobenzène, l'acéto- et la benzophénone, la sulfobenzide et l'acide benzoïque en présence du chlorure aluminique avec le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le chlorure de méthylène, etc.

---

[1]) H. Goldschmidt, Centr., Blatt. 1903 II. p. 820.

Digitized by Google

IV. *Le chlorure d'aluminium forme avec les deux corps* A *et* B *des produits d'addition.*

Le catalyseur pouvant alors activer le chlorure A, comme dans le cas II, il dépend principalement de l'influence des groupes dans le dérivé du benzène, si la condensation aura lieu.

Tandis qu'on ne peut pas benzoyler ou acétyler le nitrobenzène, il est possible, à partir des nitro-anisols, de préparer les nitro-acéto-anisols correspondants.

On ne réussit pas à introduire dans l'acétophénone un deuxième radical acétyle, mais le m. xylène, le mésitylène, le triéthylbenzène sym. et le durène sym. peuvent être transformés dans les dérivés diacétylés ou dibenzoylés. Comme les expériences [1]) l'indiquent, il faut alors deux molécules du catalyseur pour terminer la synthèse:

$$\text{p. e. } C_6H_3(CH_3)_3 + 2\,C_6H_5 . COCl . AlCl_3 = C_6H(CH_3)_3(C_6H_5CO)_2(AlCl_3)_2 + 2\,HCl.$$

Je mentionne encore quelques observations sur des condensations qui doivent être rangées dans cette catégorie.

Le chlorure paranitrobenzylique (l. c.), qui forme un produit assez stable avec le catalyseur, est facilement attaqué par le chlorobenzène, n'agit cependant pas sur l'anisol [2]) qui entre en réaction beaucoup plus facilement. Gattermann [3]) mentionne, que l'anisol ne donne pas avec CO et HCl en présence du chlorure de cuivre l'aldéhyde attendu, et l'attribue à l'insolubilité de ce chlorure dans l'anisol. Je présume au contraire que le chlorure d'aluminium ne peut pas activer le HCOCl extrêmement labile, par ce qu'il est lie à l'anisol.

---

[1]) V. Meyer et ses élèves, B. 1895, p. 3212; B. 1896 p. 846 et p. 2564. H. Weil, B. 1897, p. 1285, F. Kunckell. B. 1897, p. 1713 en F. Kunckell et Hildebrandt, B. 1901, p. 1826.

[2]) Voir la communication précédente.

[3]) l. c.

Digitized by Google

V. *Le catalyseur ne se combine pas avec le chlorure* (A) *ou le dérivé benzénique* (B), *mais il forme un corps additionnel avec le produit obtenu* (C).

Quand cette combinaison est moléculaire, il faut aussi une molécule du catalyseur par quantité moléculaire du chlorure.

Dans la synthèse du triphénylméthylchlorure par le tétrachlorure de carbone et le benzène, le chlorure d'aluminium n'agit sur aucun de ces deux corps, il forme cependant avec le produit de la réaction une combinaison moléculaire. Quand on opère à environ 50° en versant le tétrachlorure de carbone (80 gr.) dilué avec son poids de benzène, peu à peu dans le benzène, dans lequel est suspendue une mol. d'$AlCl_3$ (66 gr.) et en agitant fortement, tout le chlorure se dissout en formant une couche liquide brun foncé, qui se prend en masse en se refroidissant. C'est la combinaison moléculaire mentionnée ci-dessus [1]). Un excès de tétrachlorure carbonique n'agit plus, tandis qu'un excès du catalyseur reste inattaqué. J'ai fait les mêmes observations dans la synthèse du diphénylsulfure à partir du dichlorure de soufre (SCl_2 aussi bien que S_2Cl_2) et de benzène. Quand on prend soin d'opérer à basse température on employe justement les quantités moléculaires des chlorures de soufre et d'aluminium [2]).

Nous pouvons donc représenter ces réactions par les équations

$$SCl_2 + 2\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_2S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl$$
$$\text{ou}\quad CCl_4 + 3\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_3CCl\,.\,AlCl_3 + 3\,HCl.$$

Je mentionne ici, comme une sorte d'exception, parce que le corps A n'est pas un chlorure, la condensation du soufre avec le benzène en présence du chlorure aluminique. Comme je veux le démontrer dans la communication suivante, cette réaction doit être représentée par l'équation:

[1]) Voir aussi Gomberg, B. 1900, p. 3144

[2]) Voir la communication suivante.

Digitized by Google

$$S_8 + 6\,C_6H_6 + 3\,AlCl_3 = 2(C_6H_5)_2S\,.\,AlCl_3 + \underset{\text{thianthrène}}{(C_6H_4)_2S_2\,.\,AlCl_3} + 4\,H_2S\,;$$

c'est aussi un cas plus compliqué, parce que deux produits se forment à la fois, qui peuvent se combiner avec le catalyseur. D'ailleurs cette condensation appartient à la dernière catégorie, parce que le soufre n'agit pas sur le chlorure aluminique.

Les synthèses que j'ai énumérées ici sont celles qui s'écoulent normalement; pendant ces réactions des produits accessoires ne se forment pas par une action secondaire du chlorure d'aluminium, mais malheureusement dans la plupart des condensations il est impossible d'éviter l'action décomposante du catalyseur; c'est p. e. le cas, quand le chlorure (A) a une composition R_1R_2CHCl ou R_1CH_2Cl, c'est à dire quand le carbone qui est lié au chlore mobile porte aussi des atomes d'hydrogène [1]).

Aussi les chlorures, qui ont des atomes de chlore et d'hydrogène à des atomes de carbone voisins, subissent des altérations qui influencent la réaction et les quantités du catalyseur. [2]) Je nomme ici toutes les synthèses des homologues du benzène, p. e. celle de l'éthylbenzène, qui ne s'écoule normalement que quand on opère avec un très grand excès de benzène. Le bromure d'éthyle subit très facilement sous l'influence de l'$AlCl_3$ une transformation complexe en formant un corps $C_4H_8\,.\,AlCl_3$. [3])

---

[1]) Ce Recueil XXII p. 306.

[2]) A. Gardeur. Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **34**, p. 920—33. A. Mouneyrat. Bull. Soc. chim. [3] **17**, p. 797; [3] **19**, p. 179, p. 445 et 554; Ann. chim. et Phys. [7] **20**, p. 485.

[3]) Gustavson. C. R. **136**, p. 1065—67; J. pr. chem. [2] **68**, p. 209—34. Je ne crois pas comme M. Gustavson qu'il soit nécessaire qu'une pareille combinaison (ou $AlCl_3\,.\,C_4H_8\,.\,3\,C_6H_6$ dont l'existence est encore incertaine) se forme afin que la réaction de Friedel et Crafts ait lieu, je présume plutôt que la condensation s'effectue malgré la formation de ces combinaisons, parce qu'elles se dissocient aisément. En offrant au bromure d'éthyle un grand excès de benzène, elles ne se forment pas et le rendement en benzène éthylé est meilleur.

Digitized by Google

D'ailleurs quand le nombre des radicaux alkyliques devient plus grand, ces corps sont attaqués plus aisément par le catalyseur, et les quantités de celui-ci deviennent plus grandes et différentes pour chaque cas particulier.

Quoi qu'il en soit il me semble que ces dernières réactions soient d'abord moins aptes à donner un éclaircissement plus profond de l'action catalytique spécifique du chlorure d'aluminium que les cinq catégories nommées ci-dessus. Celles la doivent être soumises à un examen systématique et quantitatif; je m'occupe d'expériences dans cette direction et les résultats paraîtront dans ce journal.

Assen, Décembre 1904.

Laboratoire de l'école secondaire.

Digitized by Google

Sur la préparation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN,
avec le concours de *M.M.* F. H. VAN DER LAAN et H. J. SLIJPER.

Dans une note préliminaire, publiée par moi dans les Comptes Rendus de l'académie royale d'Amsterdam [1]), j'ai exposé les résultats de l'hydrogénation du phénol au moyen de la méthode catalytique de M.M. SABATIER et SENDERENS. M. VAN DER LAAN, ayant fait ces expériences, obtint en bon rendement le cyclohexanol. Depuis, ces savants eux mêmes ont aussi appliqué leur méthode sur le phénol [2]) avec le même résultat et ils ont montré que le cyclohexanol peut être facilement transformé par du cuivre réduit et chaud, en cyclohexanone.

Voulant me procurer une certaine quantité de cette combinaison, M. SLIJPER a bien voulu répéter ces expériences; comme nos résultats diffèrent pour quelques détails de ceux de M.M. SABATIER et SENDERENS, j'en donne une description sommaire.

L'hydrogène nécessaire fut obtenu par l'action d'acide sulfurique pur, dilué avec huit fois son volume d'eau, sur des clous de fer auxquels on ajoutait un peu de sulfate de cuivre; il barbotait à travers une solution de permanganate de potassium et fut séché par de l'acide sulfurique concentré.

---

[1]) Séance du 26 Sept. 1003.
[2]) Ce R. **137**, 1025.

Digitized by Google

Cette méthode de préparation est beaucoup meilleur marché que quand on emploie du zinc et de l'acide sulfurique.

Afin de pouvoir procéder rapidement dans la réduction du phénol, nous avons employé un tube à large diamètre, savoir de 2.5 c.M., qui fut rempli complètement avec de l'oxyde de nickel, en laissant seulement un étroit canal. Ce tube fut mis dans un tuyau de fer, muni de trois petites tubulures, dans lesquelles on mit des thermomètres. Le tout fut placé dans un four à combustion. La longueur du tube était de 90 c.M. Son contenu fut alors réduit par l'hydrogène en ayant soin que la température restât au-dessous de 300°.

Pour l'hydrogénation la température du nickel fut maintenue de 140°—150°. L'hydrogène fut chargé de vapeurs de phénol en le faisant passer par un barboteur contenant cette substance, chauffé dans un bain d'air à 160°--170°. A la fin du tube à nickel se trouve un récipient, fermé par un bouchon à deux trous; dans l'un passe une allonge, adaptée au dit tube; l'autre est muni d'un tube courbé deux fois rectangulairement, étant en communication avec un petit barboteur à eau pour accuser l'absorption de l'hydrogène. Quand celle ci est énergique, ce qui est indiqué par un ralentissement du courant d'hydrogène, on élève la température du phénol en renforçant en même temps le courant d'hydrogène.

En fractionnant le produit brut, on obtient une fraction au-dessous de 150°, une de 150°—170° et une au-dessous de 170°. La dernière, petite d'ailleurs, se compose principalement de phénol et est soumise de nouveau à l'hydrogénation. La première fraction, plus grande, fut encore soumise à la distillation fractionnée. Elle se sépara alors en deux couches, dont l'une était de l'eau. L'autre passa après un fractionnement de plus entre 80°—82° et consistait en un liquide, qui fut délivré d'une trace de benzène par un traitement avec de l'acide nitrique concentré à la température ordinaire Elle donnait la réaction avec l'alcool et

Digitized by Google

l'acide sulfurique [1]) sur le cyclohexène; sa formation explique aussi la présence de l'eau dans le produit brut.

De la fraction principale, celle qui passait entre 150°—170°, 350 gr. en deux jours furent obtenus en moyenne. Elle fut lavée avec une solution diluée de soude caustique, afin d'en éloigner le phénol. Après l'avoir séchée par du sulfate de sodium, on gagne par une nouvelle distillation 300 gr. d'un liquide passant entre 150°—161°. Celui-ci est un mélange de cyclohexanone (peu; point d'ébullition 155°) et de cyclohexanol (produit principal; point d'ébullition 160°—161°). Afin d'en isoler ce dernier à l'état pur, M.M. Sabatier et Senderens recommandent une distillation nouvelle sur le nickel réduit dans un excès d'hydrogène, en tenant la température du métal de 140°—150°. Ayant cependant hydrogéné le phénol à cette même température, il n'était pas étonnant qu'un nouveau traitement ne nous menât pas à une hydrogénation de la cétone.

Pour la purification du cyclohexanol nous avons profité de la circonstance, que la cyclohexanone se condense très facilement avec la benzaldéhyde sous l'influence d'une lessive diluée [2]). D'abord, nous fractionnâmes de nouveau la partie passant entre 150°—161°, et obtinmes une grande portion passant entre 157.5°—161°. 50 gr. de celle-ci furent agités avec 20 c.c. de benzaldéhyde, dissoute dans un volume égal d'alcool additionné d'un même volume d'une solution de soude caustique 1 : 10. Après environ une heure les belles paillettes jaunes du dibenzalcétohexaméthylène s'étaient séparées. Leur poids était de 20 gr. environ. On filtre et chasse l'alcool par distillation du filtratum. En agitant le résidu avec une solution de bisulfite de sodium on éloigne facilement l'excès de benzaldéhyde. Le cyclohexanol fut séché d'abord avec du sulfate de sodium; après distillation il avait un point de fusion de + 13°. En le mettant alors

---

[1]) Vörlander et Hobohm. B. 29, 1840.

[2]) V. Meyer et Jacobson, Lehrbuch II, 1, p. 794.

Digitized by Google

en contact pendant plusieurs jours avec de la chaux vive récemment calcinée, et en distillant de nouveau, on obtint une très petite fraction passant au dessous de 159°; mais presque tout le liquide distillait entre 159°—160°, et se solidifiait déjà dans le réfrigérant. En effet le cyclohexanol purifié ainsi a un point de solidification de + 20°, tandisque jusqu'ici ce point avait été mentionné de 16°—17°. Ce produit, fondant à 20° est fort hygroscopique, de sorte qu'il faut le conserver dans un tube scellé.

Son analyse donnait le résultat suivant:

0.1046 gr. donnaient 0.1127 gr. H_2O et 0.2780 CO_2

Trouve: H = 12.0 %. Calculé: H = 12.0.
C = 72.2 %. C = 72.0.

0.1325 gr. 0.1456 H_2O et 0.3484 CO_2.

Trouvé: H = 12.1. Calculé: H = 12.0.
C = 71.7. C = 72.0.

La séparation du cyclohexanol et de la cyclohexanone peut être effectuée aussi directement avec du bisulfite de sodium. Cependant, il semble alors plus difficile d'éloigner complètement la cétone, parce que le produit obtenu avait un point de fusion de + 18° au lieu de + 20°.

Pour la préparation de la cyclohexanone nous avons employé le mélange de cette cétone et de son alcool correspondant, obtenu de la manière que nous venons de décrire. En faisant passer sa vapeur sur du cuivre réduit, chauffé à 330°, comme M. M. Sabatier et Senderens le prescrivent, nous avons observé la formation d'une grande quantité d'un liquide d'un point d'ébullition de 81°, p. sp. 0.8195 à 16°, donnant une réaction intense du cyclohexène, qui d'après ces données semble être un mélange de cyclohexène, de cyclohexane et de benzène.

Le résultat fut sensiblement meilleur en abaissant la température à 280°; la formation d'une fraction à point d'ébullition inférieur put être évitée presque complètement en faisant passer par le tube, en même temps que les vapeurs du cyclohexanol, un faible courant d'air, qui oxyde

Digitized by Google

l'hydrogène mis en liberté, de sorte que ce dernier ne peut plus réduire le cyclohexanol. Le produit brut, gagné ainsi, fut distillé encore trois fois par le tube à cuivre à 330°—340° ce qui ne causait point de perte; il fut séché par de la chaux vive; dans un fractionnement presque tout le liquide passait alors entre 155°.5—156°, le point d'ébullition de la cétone pure.

Une purification au moyen du bisulfite de sodium entraîne des pertes assez considérables à cause de la consistance muqueuse de sa combinaison avec la cétone.

Analyse du cyclohexanone, purifié par du bisulfite:

0.1264 gr. donnaient 0.1195 gr. H_2O et 0.3391 gr. CO_2.

Trouvé: H = 10.5 %.	Calculé: H = 10.2.
C = 73.2.	C = 73.5.

0.1354 gr. donnaient 0.1270 gr. H_2O et 0.3625 gr. CO_2.

Trouvé: H = 10.4.	Calculé: H = 10.2.
C = 73.4.	C = 73.5.

Préparation de l'acide adipique. Dans ce but on peut aussi employer le mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone, obtenu comme il a été decrit plus haut. L'oxydation se fait avec de l'acide nitrique, poids spec. 1.2, qu'on fait bouillir dans un grand matras. On y verse lentement le dit mélange. Chaque goutte tombant dans l'acide cause une vive effervescence. Sur 100 gr. du mélange on emploie 1000 gr. d'acide. En se refroidissant, la liqueur donne des cristaux d'acide adipique, dont on gagne encore une petite quantité de plus, mais plus impure, en évaporant l'eau mère. Une seule cristallisation de la portion principale dans l'eau suffit pour la purifier tout-à-fait comme l'indique le point de fusion qui fut trouvé à 153°; d'accord avec M. Vorrman [1]). Le rendement est à peu près quantitatif.

Préparation de la cyclopentanone. Nous avons suivi les indications de Hentzschel et Wislicenus (A. 275, 312). La distillation de l'adipate de calcium fut effectuée dans un tube à combustion, placé dans le tuyau de fer décrit ci-dessus. La température fut élevée à 340°. Le produit brut fut purifié au moyen du bisulfite de sodium.

Digitized by Google

Quant au rendement, les savants nommés le jugent relativement très bon (verhältnissmässig sehr gut). Nous avons obtenu 20 gr. de pentanone pure en partant de 140 gr. d'adipate, soit 30 % du rendement théorique Quoique ce ne soit pas beaucoup, le corps peut être obtenu ainsi assez facilement, l'acide adipique étant accessible par la méthode décrite ici n'importe en quelles quantités.

Groningue, Novembre 1904.

Labor de l'Université.

---

[1]) Ce Rec. **23**, 269.

Digitized by Google

Note sur le dimorphisme du p. nitrofluorobenzène,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Une communication récente de M. G. BRUNI [1]) sur le p. nitrofluorobenzène me porte à publier une observation que j'ai faite encore sur cette combinaison, savoir qu'elle est dimorphe. En laissant refroidir lentement le corps fondu il s'en sépare des aiguilles, groupées en forme de plume et le point de solidification est trouvé à 21°.5. C'est ce point qui a été aussi observé par M. BRUNI. Mais ces cristaux ne sont pas stables; après quelques jours ils ont disparu et ont fait place à de grands cristaux compacts et transparents, qui fondent à 26°.5.

En introduisant un fragment de ces cristaux dans la masse demi-fondue, formant une bouillie des cristaux métastables, on voit croître les cristaux stables au dépens des autres et en même temps la température monte à 26°.5.

Dans des recherches cryoscopiques avec le p-nitrofluorobenzène comme dissolvant, et dans la détermination du point de solidification du produit de la nitration du fluorobenzène (comme je l'ai décrit Ce Rec. 23, 261 et 262) pour en déduire la composition, il faut avoir toujours soin de porter une trace de cristaux stables dans la liqueur, sans quoi on obtient des résultats fort variables, ce qui provient de la formation spontanée des cristaux stables dans la masse contenant déjà les cristaux métastables.

Groningue, Décembre 1904.

Laboratoire de l'Université.

[1]) Acad. dei lincei, 7 Agosto 1904.

Digitized by Google

Sur l'orthonitrofluorobenzène et quelques autres corps aromatiques fluorés,

PAR *M.* M. HOLLEMAN.

Introduction.

Dans, le cours de leur recherche sur le produit de la nitration du fluorobenzène [1]) M.M. A. F. HOLLEMAN et BEEKMAN ont voulu préparer les trois mononitro-fluorobenzènes; ils ont bien réussi quant aux composés para et méta en partant des nitranilines correspondantes, mais l'orthonitraniline ne leur a point fourni l'orthonitrofluorobenzène, ni la distillation du produit de la nitration du fluorobenzène. Les nommés savants ont alors tâché d'obtenir le corps en question, en faisant bouillir la 3. 4 nitrofluoraniline diazotée avec de l'alcool, mais le résultat fut négatif; il fallut donc pour aboutir, pousser les recherches dans d'autres directions.

Quand on nitre l'acide parafluorobenzène sulfonique, un groupe nitro se place en position ortho vis-à-vis de l'atome de fluor, on obtient un dérivé de l'orthonitrofluorobenzène, voire ce composé lui-même quand on sait éliminer le groupe acide sulfonique du dit acide nitré.

Ainsi l'acide nitrofluorobenzène sulfonique fut exposé à l'action de l'acide sulfurique dilué et chauffé de 180°—200°. Il se montrait alors que dans ces conditions ce sulfo-acide est

---

[1]) Ce Rec. 23, 226, 257.

Digitized by Google

tellement stable [1]), qu'on n'a pas pu obtenir une seule goutte du corps désiré; cette voie fut donc abandonnée pour une autre qui a mené à bon fin.

Point de départ fut la nitrofluoraniline, déjà mentionnée. Après sa diazotation elle est convertie en nitrofluorophénylhydrazine par réduction avec du chlorure stannique en solution acide chlorhydrique d'après la méthode décrite pour les nitranilines diazotées par M. Bischler [2]); enfin c'est cette hydrazine qui, oxydée avec du sulfate de cuivre, a fourni l'orthonitrofluorobenzène.

L'orthonitrofluorobenzène a, comme on pouvait s'y attendre, l'atome de fluor facilement attaquable; on l'éprouve déjà d'une manière fâcheuse à sa distillation sous pression ordinaire — opération qui cause une décomposition partielle, dans laquelle le verre de l'appareil est attaqué — et plus nettement en le chauffant à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique, qui le transforme en o. nitraniline; cette réaction prouve la position ortho de l'atome de fluor vis-à-vis du groupe nitro.

Comme la mobilité du fluor dans ses composés aromatiques est une curieuse propriété — quoique bien à prévoir [3]) — de ces substances, on a examiné encore sur ce point les corps fluorés obtenus dans le cours de cette recherche. Ainsi on a constaté que dans l'acide fluoronitrobenzènesulfonique

---

[1]) Le toluène est facilement régénéré de son acide sulfonique dissous dans de l'acide sulfurique, en chauffant le mélange en vase ouvert à 180°, tout en y faisant passer de la vapeur d'eau; il n'en est pas de même pour l'ortho- et le para-nitrotoluène sulfoné, qui sont à peu près stables vis à vis de l'action simultanée de la vapeur et de l'acide sulfurique chauffé jusqu'à 200°. Au-dessus de cette température une forte carbonisation annonce une décomposition complète. L'emploi de l'acide phosphorique sirupeux à 200° donne le même résultat négatif, même carbonisation en chauffant plus fortement. L'entrée d'un groupe nitro rend donc les acides sulfoniques aromatiques beaucoup plus stables, quant au changement du groupe sulfonique contre de l'hydrogène, qu'ils ne le sont déjà.

[2]) B. **22**, 2801.

[3]) Voir M. Lulofs ce Rec. **20**, 292.

Digitized by Google

($Fl.NO_2.SO_3H = 1.2.4$) le fluor est déplacé avec une extrême facilité par le radical amino. En ajoutant à la solution du sel de potassium, de l'ammoniaque, même étendue, on obtient très vite un precipité de $CaFl_2$ en présence de chlorure de calcium et en chauffant quelque peu en vase ouvert.

Le groupe acide sulfonique à lui seul n'est pas d'une grande influence sur l'atome de fluor, au moins celle-ci est de beaucoup inférieure à celle du groupe nitro, car pendant que le sel d'ammonium de l'acide parafluorobenzène sulfonique n'est pas attaqué à 130°—140° par de l'ammoniaque, le paranitrofluorobenzène en est déjà transformé quantitativement en paranitraniline à 100°.

On a encore mis en contact l'acide orthofluorobenzoïque avec de l'ammoniaque, afin de voir si le premier se distingue des acides analogues chloré, bromé et iodé, qui n'en sont point attaqués; cependant, quoique la température fût élevée jusqu'à 200°, l'acide fluorobenzoïque ne se décomposa pas: il n'y eut pas de formation d'acide anthranilique à constater.

Partie expérimentale.

Préparation du fluorobenzène.

M.M. A. F. Holleman et Beekman [1]) ayant déjà indiqué, que l'échange du groupe amino contre l'atome de fluor se fait plus nettement à mesure qu'on augmente la concentration en acide fluorhydrique de la solution diazotée, on a modifié quelque peu leur méthode, de manière à faire monter le rendement tout en diminuant sensiblement la quantité de l'acide fluorhydrique mis en oeuvre. On a opéré ainsi:

372 gr. (4 mol) d'aniline sont dissous peu à peu, tout en remuant avec un agitateur en cuivre, dans 1200 c.c. d'acide fluorhydrique de 50 %, contenus dans une bou-

---

[1]) Ce Rec. 23, 231.

Digitized by Google

teilie enduite à l'intérieur d'une mince couche d'un mélange de paraffine et de vaséline. On refroidit par une large quantité de glace et de sel marin. La bouillie obtenue est diazotée par 300 gr. de nitrite de sodium, dissous dans 400 c.c. d'eau, puis décomposée dans l'appareil décrit par les auteurs déjà nommés; on l'a chargé de 200 c.c. d'acide fluorhydrique (de 50 %). Le poids du fluorobenzène obtenu brut, mais à peu près pur, est de 210 gr., soit un rendement de 55 %; il monte à 60 % en employant la moitié des quantités citées [1]).

Préparation de l'orthonitrofluorobenzène.

Le point de départ est le produit de la nitration à 0°, du fluorobenzène; il donne, refroidi à 0°, 60 % de son poids en paranitrofluorobenzène cristallisé, qui devient pur (point de fusion 27°) par un lavage avec peu de ligroïne. Ce fluoronitrobenzène est réduit puis nitré [2]).

Pour convertir cette amine en 3. 4. nitrofluorphénylhydazine, elle fut traitée en quantités de 11 gr. d'après la méthode donnée par M. Bischler [3]) pour la préparation de l'orthonitrophénylhydrazine; on prend seulement soin de ne chauffer que doucement la liqueur qui doit être débarrassée de l'étain, et de bien chasser l'excès de l'hydrogène sulfuré employé, avant de mettre l'hydrazine en liberté de son chlorhydrate par du carbonate de sodium (éviter un excès). La base obtenue est rouge-brun et cristallisée. Sans l'examiner plus amplement on l'a jetée directement sur un filtre et lavée jusqu'à la disparition du sel marin [4]). Alors elle est introduite dans un ballon contenant une

---

[1]) A la rectification d'environ 500 gr. de fluorobenzène lavé avec de la soude caustique le thermomètre montait tout à la fin au-dessus de 150°; on n'a pas examiné cette fraction. L'aniline dont on était parti était un échantillon pur de M De Haën, à Seelze près de Hannovre.

[2]) Ce Rec. 23, 237.

[3]) B. 22, 2801.

[4]) Voir M. Gattermann. B. 25, 1074.

Digitized by Google

solution de 50 gr. de sulfate de cuivre, acidulée par quelques c.c., d'acide sulfurique, et ensuite soumise à l'entraînement par un courant de vapeur. L'hydrazine est vite oxydée et l'orthonitrofluorobenzène distille avec les premières quantités d'eau. Le rendement brut de trois opérations est de 8 gr. à peu près purs. On purifie par une distillation dans le vide après avoir éloigné un peu d'eau en chauffant doucement, de même in vacuo. Pendant que les premières gouttes passent dans le récipient, la température monte encore, bientot cependant elle reste parfaitement constante à 115°.5 sous une pression de 22 m.M. Refroidie dans un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool, cette dernière fraction se prend en masse et fond alors à —8°.

Analyse:
0.2321 gr. donnèrent 19.7 c.c. d'azote à 11° et 751.5 m.M. de pression.
Trouvé: 10.0 % d'azote.
Calculé pour $C_6H_4FlAzO_2$: 10.0 %.

Ainsi qu'il a été déjà dit, l'orthonitrofluorobenzène ne peut pas être distillé à la pression ordinaire sans se décomposer partiellement. Pour en prouver la structure 2 gr. de ce corps furent chauffés pendant 7 heures à 95° en tube scellé avec 3 c.c. d'ammoniaque forte et 7 c.c. d'alcool. On verse alors dans de l'eau et cristallise dans le même liquide Le point de fusion de la nitraniline obtenue est à 70° (non corr.), pour l'orthonitraniline la littérature indique 71°.5.

Dosage d'azote:
0.1925 gr. donnèrent 33 c.c. d'azote à 11° et 751.5 m.M. de pression.
Trouvé: 20.2 % d'azote,
Calculé pour $C_6H_6Az_2O_2$: 20.3 %.

Sulfonation du fluorobenzène.

On verse 24 gr. de fluorobenzène sur 100 gr. d'acide sulfurique à 10 % d'anhydride et agite prudemment; la température monte à ± 70°. Après neutralisation du liquide avec du carbonate de baryum pur, la première et principale

Digitized by Google

fraction de cristallisation montrait une solubilité moins grande que la dernière; celle-là était le sel de baryum pur de l'acide p. fluorobenzènesulfonique, car son sulfochlorure fondait à 36°, l'amide à 123°, chiffres qu'indique aussi M. Lenz [1]), qui a préparé l'acide en question en partant de l'acide sulfanilique. Le dit sel de baryte cristallise en paillettes luisantes, qui ne contiennent par de l'eau. Solubilité à la témpérature ordinaire 5%. Le sel d'ammonium est de même exempt d'eau.

Pour obtenir l'acide 3. 4. nitrofluorobenzènesulfonique 48 gr. de fluorobenzène sont dissous comme il a été décrit plus haut dans 200 gr. d'acide sulfurique fumant, après quoi l'on ajoute peu à peu 50 gr. d'acide nitrique (p. s. 1.5) et encore 300 gr. d'acide sulfurique à 10 % d'anhydride. On évite des températures au-dessus de 100°. La nitration faite, on verse la liqueur acide dans une solution saturée de 800 gr. de chlorure de potassium, qui dépose alors après refroidissement le sel de potassium de l'acide cherché. Recristallisé dans de l'eau chaude on en obtient environ 60 gr. à l'état de pureté, soit 46 % de la quantité théorique. Si le rendement n'est pas grand, cette manière d'opérer est facile pour s'en procurer vite une petite quantité. Le dit sel cristallise en petites lamelles et est presque incolore; séché à l'air il est exempt d'eau.

Dosage du potassium:

0.3637 gr. donnèrent 0.1165 gr. de sulfate de potassium.

Trouvé K: 14.36 %.

Calculé pour $C_6H_3FlAzSO_6K$: 15.06 %.

Afin d'établir sa structure on l'a converti dans l'amide de l'acide 3. 4 nitraminobenzènesulfonique, en chauffant le chlorure brut, préparé du sel avec du pentachlorure de phosphore, avec de l'ammoniaque. Point de fusion du corps obtenu 206°—207°, ainsi que l'indique M. Fischer [2]) pour l'amide en question.

---

[1]) B. **10**, 1137; B. **12**, 581.

[2]) B. **24**, 3788.

Digitized by Google

Comme nous l'avons déjà dit l'acide 3,4 nitrofluorobenzène-sulfonique ne perd pas son groupe acide par l'action simultanée de la vapeur d'eau et de l'acide sulfurique chauffé de 180°—200°; ajoutons que l'atome de fluor n'est sous ces conditions-ci pas non plus chassé du noyau benzénique en quantité sensible; l'acide dont on est parti se laisse régénérer intact.

L'acide orthofluorobenzoïque mentionné dans l'introduction fut préparé par l'oxydation de l'o. fluorotoluène, d'après les indications que M. Graebe [1]) a données pour l'o. chlorotoluène. Le rendement est bon; le point de fusion de l'acide est de 119°—120° (non corr.); après avoir été chauffé avec de l'ammoniaque et du chlorure de calcium à 200° il est de même 119°—120°; il ne s'était pas déposé du fluorure de calcium, l'acide fluoré n'est donc pas attaqué par ce traitement.

Groningue, Novembre 1904.

Laboratoire de l'Université.

[1]) Ann. **276**, 55.

Digitized by Google

Sur quelques hydrazones dérivées des nitrophényl-hydrazines para, méta et ortho,

PAR *M.M.* W. ALBERDA VAN EKENSTEIN et J. J. BLANKSMA.

Ayant démontré il y a quelque temps [1]) que la p. nitrophénylhydrazine se prête à décéler de petites quantités d'aldéhydes et de cétones, et que ce corps peut servir à doser la quantité d'acétone dans l'alcool dénaturé, nous avons continué cette recherche que nous avons aussi étendue aux nitrophénylhydrazines méta et ortho.

Para-nitrophénylhydrazine.

La p. nitrophénylhydrazine a été employée pour doser les aldéhydes et cétones suivantes.

Acétone. 329 m.g. d'acétone sont dissous dans 200 c.c. d'alcool éthylique de 10 %. On introduit 50 c.c. de cette solution dans une fiole D'ERLENMEYER et l'on ajoute 400 m.g. de p-nitrophénylhydrazine, dissous dans 15 c.c. d'acide acétique de 30 %. Après une demi-heure on essore à la trompe et sèche de 105°—110°.

Trouvé: 270, 270 et 271 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de l'acétone, correspondant avec 81 m.g. d'acétone; tandisqu'on aurait dû trouver 82 m.g. d'acétone.

Pour le dosage de l'acétone on peut opérer aussi en solution acétique diluée, ou en solution aqueuse. Il faut employer toujours un petit excès de para-nitrophénylhydrade benzaldéhyde, et après la filtration on obtient une solution qui ne contient que très peu de glucose (dosée au moyen

---

[1]) Ce Rec. **22**, 434.

Digitized by Google

zine; ce corps est assez soluble dans de l'acide acétique dilué, tandis que l'hydrazone ne se dissout que peu dans cet acide.

Diéthylcétone. Le dosage a été fait comme dans le cas de l'acétone. Trouvé 113, 113 et 114 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de la diéthylcétone, correspondant avec 44 m.g. de diéthylcétone; on avait calculé que la solution contiendrait 45 m.g. de diéthylcétone.

Aldéhyde acétique. L'opération étant faite comme ci-dessus on a trouvé 190, 189 et 189 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de l'aldehyde acétique, correspondant avec 46 m.g. d'aldéhyde. Calculé 46.4 m.g. d'aldéhyde.

Cette réaction peut servir pour le dosage de l'aldéhyde dans le vin et autres boissons alcooliques.

Benzaldéhyde. Trouvé 152, 152 et 152 m.g. de p. nitrophénylhydrazone de la benzaldéhyde, correspondant avec 66.7 m.g. de benzaldéhyde, tandis que la théorie exige 66.7 m.g. de benzaldéhyde [1]).

Nous avons employé aussi la p. nitrophénylhydrazine pour séparer le saccharose du glucose, fructose et mannose. Les hexoses forment facilement avec la p. nitrophénylhydrazine des hydrazones peu solubles dans de l'eau, tandis que le saccharose ne réagit pas avec la p. nitrophénylhydrazine en solution alcoolique. On opère comme suit: un mélange de 500 m.g. de glucose, et 500 m.g. de saccharose, est chauffé en solution alcoolique pendant une demi-heure au bain-marie avec 600 m.g. de p. nitrophénylhydrazine. Après le chauffage on fait évaporer l'alcool. Le résidu qui est un mélange de la p. nitrophénylhydrazone du glucose et de saccharose inaltéré est traité avec un peu d'eau. Le saccharose se dissout; on filtre et le filtratum qui contient le saccharose et une trace de p. nitrophénylhydrazine est

---

[1]) On peut aussi employer la p. nitrophénylhydrazine pour doser le furfurol, la p. nitrophénylhydrazone du furfurol étant très peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique dilué. (Cf. Tollens, Ber. 25, 2912). La p. nitrophénylhydrazone du furfurol fond à 137°, celle de l'α. méthylfurfurol à 133°. Feist (Ber. 33, 2098) donne les pts. d. f. 127° et 130°.

Digitized by Google

traité par une goutte de benzaldéhyde (exempt d'acide benzoïque); il se sépare un peu de p. nitrophénylhydrazone de la liqueur de Fehling), tandis qu'on retrouve presque tout le saccharose dans la solution.

On sait qu'il est difficile d'isoler le saccharose d'un mélange de sucre interverti et de saccharose, parce qu'on ne réussit pas à faire cristalliser ce mélange. Cependant en traitant un mélange de 200 m.g. de glucose, 200 m.g. de fructose et 200 m.g. de saccharose avec de la p. nitrophénylhydrazine comme nous venons de l'indiquer, nous avons réussi à éliminer presque entièrement le sucre interverti, et alors on peut très bien faire cristalliser le saccharose.

Il est chose facile de séparer le mannose du saccharose. La p. nitrophénylhydrazone du mannose est très peu soluble dans l'eau; ce corps se forme bientôt en faisant bouillir le mannose en solution alcoolique avec la p. nitrophénylhydrazine, et il peut être séparé ainsi du saccharose.

Nous n'avons pas encore étendu ces recherches sur le maltose et le lactose; cependant nous avons trouvé que ces bihexoses ne réagissent pas si facilement avec la p. nitrophénylhydrazine; nous n'avons pas réussi à isoler les p. nitrophénylhydrazones de ces bihexoses; peut-être ces corps sont-ils beaucoup plus solubles dans l'alcool. Il est donc probable qu'on réussira aussi à isoler ces sucres d'un mélange contenant également des hexoses, et que la réaction pourra être appliquée, quand il s'agit d'obtenir les bihexoses par synthèse.

Ensuite nous avons préparé encore les p. nitrophénylhydrazones de l'acide glucuronique et du lyxose. En traitant l'acide glucuronique en solution aqueuse avec la p. nitrophénylhydrazine on obtient immédiatement de beaux cristaux jaunes. Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool, l'éther le chloroforme et l'eau froide; il se dissolvent bien dans l'eau chaude et après le refroidissement on obtient de belles feuillettes, pt. d. f. 225° $[\alpha]_D = -91.2$ (déterminé dans une solution dans la pyridine et l'alcool éthylique). On peut déceler au moyen de cette réaction de très petites quantités d'acide glucuronique.

Digitized by Google

Nous avons obtenu la p. nitrophénylhydrazone du lyxose en traitant celui ci en solution alcoolique pendant une demi-heure avec la quantité calculée de p. nitrophénylhydrazine. Après le refroidissement on obtient des cristaux jaunes qui sont recristallisés dans de l'alcool et fondent à 172°; $[\alpha]_D = + 32°.2$.

Méta-nitrophénylhydrazine.

La méta-nitrophénylhydrazine peut servir aussi bien que le dérivé para pour l'identification des aldéhydes et cétones. Ce corps fut préparé suivant la méthode de Bischler et Brodsky [1]). On n'a qu'à chauffer la m. nitrophénylhydrazine en solution alcoolique pendant quelques minutes avec des aldéhydes ou cétones pour obtenir après le refroidissement les hydrazones de ces corps, formant ordinairement des cristaux rouges cristallisant très facilement.

m. Nitrophénylhydrazone	de l'acétone	pt. d. f.	125° [2])
„	de l'aldéhyde acétique	„	142° [3])
„	de la diéthylcétone	„	105°
„	de la benzaldéhyde	„	130° [4])
„	de l'o. nitrobenzaldéhyde	„	205°
„	de la m. „	„	213°
„	de la p. „	„	228°
„	de la benzophénone	„	138°
„	de l'acétophénone	„	163°
„	de la salicylaldéhyde	„	197°
„	de la p. tolylaldéhyde	„	155°
„	de l'aldéhyde cinnamique	„	146°
„	du furfurol	„	137°

Analyses. m. Nitrophénylhydrazone de l'acétophénone.
0.1004 gr. ont donné 14.2 c.c. d'Az à 21° et 761 m.m.
Trouvé: Az 16.1; calculé pour $C_{14}H_{13}O_2Az_3$: 16.4.
m. Nitrophénylhydrazone de la benzophénone.
0.1052 gr. ont donné 12.2 c.c. d'Az à 17° et 765 m.m.
Trouvé: Az 13.5; calculé pour $C_{14}H_{13}O_2Az_3$: 13.2.

---

[1]) Ber. **22**, 2809.
[2]) Bischler et Brodsky donnent le pt. d. f. 112°.
[3]) „ „ „ „ „ „ 98°.
[4]) „ „ „ „ „ „ 118°.

Digitized by Google

Les m. nitrophénylhydrazones des sucres ont été préparées comme celles du dérivé para. On dissout les sucres dans de l'alcool éthylique de 96 % et on fait bouillir avec la quantité calculée de m. nitrophénylhydrazine pendant une demi-heure. Ensuite on évapore l'alcool et recristallise le résidu dans de l'alcool éthylique.

m. Nitrophénylhydrazone	du mannose	pt. d. f.	162°	α_D + 10.7°
„	du glucose	„	110°	α_D — 6.3
„	du galactose	„	182°	α_D + 0
„	du rhamnose	„	156°	α_D — 21.4°
„	de l'arabinose	„	182°	α_D — 0

Analyses. m. Nitrophénylhydrazone du mannose.
0.124 gr. ont donné 13.9 c.c. d'Az à 16° et 757 m.m.
Trouvé: Az 13.—; calculé p. $C_{12}H_{17}O_7Az_3$: 13.3.
m. Nitrophénylhydrazone du rhamnose.
0.1224 gr. ont donné 15.1 c.c. d'Az à 17° et 759 m.m.
Trouvé: Az 14.3: calculé pour $C_{12}H_{17}O_6Az_3$: 14.—.

Les corps obtenus cristallisent tous facilement; il sont jaunes, bien solubles dans l'alcool bouillant et peu solubles dans l'eau. Au moyen de la benzaldéhyde on en peut regagner le sucre.

Ortho-nitrophénylhydrazine.

L'ortho-nitrophénylhydrazine fut preparée d'après Bischler et Brodsky [1]). Elle se combine avec les aldéhydes et cétones, tout comme les dérivés méta et para.

o. Nitrophénylhydrazone	de l'acétone	pt. d. f.	70°
„	de la diéthylcétone	„	60°
„	de l'aldéhyde formique	„	85°
„	de l'aldéhyde acétique	„	124°
„	de l'o nitrobenzaldéhyde	„	225°
„	de la m. „	„	230°
„	de la p. „	„	255°
„	de la salicylaldéhyde	„	193°
„	de la p. oxybenzaldéhyde	„	235°
„	de la p. tolylaldéhyde	„	183°
„	de l'acétophénone	„	138°
„	de la benzophénone	„	161°
„	du furfurol	„	155°
„	de l'aldéhyde cinnamique	„	190°

[1]) Ber. 22, 2801.

Digitized by Google

Analyses. o. Nitrophénylhydrazone du furfurol.
0 110 gr. ont donné 15.2 c.c. d'Az à 18° et 761 m.m.
Trouvé: Az 17.6; calculé pour $C_{11}H_9O_3Az_3$: 18.1.
o. Nitrophénylhydrazone de l'aldéhydecinnamique.
0.103 gr. ont donné 13.6 c.c. d'Az à 14° et 764 m.m.
Trouvé Az 15.2; calculé pour $C_{15}H_{13}O_2Az_3$: 15.7.

Les o. nitrophénylhydrazones des sucres obtenus sont les suivantes.

o. Nitrophénylhydrazone	du glucose	pt. d. f.	158° αD	+ 27.8°
»	du fructose	»	162° αD =	+ 31°
»	du mannose	»	171° αD	+ 16°
»	du galactose	»	178° αD	— 26.8
»	du rhamnose	»	162° αD	— 59°
»	de l'arabinose	»	172° αD	— 21.4

Analyses. o. Nitrophénylhydrazone du mannose.
0.1066 gr. ont donné 12. c.c. d'Az à 19° et 765 m.m.
Trouvé: Az 13.—; calculé pour $C_{12}H_{17}O_7Az_3$: 13.3.
o. Nitrophénylhydrazone du fructose.
0.152 gr. ont donné 17.8 c.c. d'Az à 18° et 766 m.m.
Trouvé: Az 13.—; calculé pour $C_{12}H_{17}O_7Az_3$: 13.3.

Le fructose réagit très facilement avec l'o. nitrophénylhydrazine. On n'a qu'à faire bouillir ces deux corps en solution alcoolique pendant quelques minutes pour obtenir presque directement après le refroidissement les longues aiguilles rouge-clair de l'o. nitrophénylhydrazone du fructose. Ce corps cristallise très facilement, et peut servir pour l'identification du fructose. Nous avons aussi réussi à isoler le fructose d'un mélange de fructose et de glucose. Une solution éthylalcoolique de 200 m.g. de glucose et 200 m g. de fructose fut chauffée pendant 10 minutes avec 400 m.g. d'o. nitrophénylhydrazine. Après le refroidissement pendant la nuit 100 m.g. de l'o. nitrophénylhydrazone du fructose se déposent, pt. d f. 161°. Après évaporation partielle de l'alcool une nouvelle cristallisation de la nitrophénylhydrazone du fructose a lieu, tandis que le glucose reste dans la solution.

L'o. nitrophénylhydrazone du mannose se forme aussi facilement; elle est très peu soluble dans l'alcool éthylique.

Digitized by Google

On obtient également ce corps en traitant le mannose à la température ordinaire avec l'o. nitrophénylhydrazine en solution acétique. Nous n'avons pas réussi à obtenir deux modifications de ce corps, comme nous les avons obtenues de la p. nitrophénylhydrazine [1]). L'o. nitrophénylhydrazone du galactose donne par recristallisation dans de l'alcool éthylique une masse gélatineuse, dans laquelle on trouve çà et là des cristaux jaunes. Il semble que le galactose forme facilement des hydrazones gélatineuses, car les benzyl-, allyl- et amylphénylhydrazones du galactose forment aussi des gelées [2]). Nous tenons à exprimer nos remercîments à M. DE OUDE, qui nous a assisté habilement.

Amsterdam, Déc. 1904.

Lab. du Ministère des Finances

---

[1]) Ce Rec. **22**, 437.

[2]) Rec. **15**, 229. LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN.

Digitized by Google

Nitration et réduction du dinitrophénétol symétrique,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Ayant démontré que le dinitroanisol symétrique peut être nitré facilement et fournit le trinitroanisol et ensuite le tétranitroanisol [1]), j'ai opéré de la même manière avec le dinitrophénétol, dans le but d'obtenir les dérivés éthyliques analogues du trinitrovératrol [2]).

Le dinitrophénétol fut préparé suivant les indications de LOBRY DE BRUYN [3]), en traitant le trinitrobenzène sym. en solution éthylalcoolique avec du $NaOC_2H_5$. J'ai taché d'abord de modifier la méthode en opérant au bain-marie, comme dans le cas du dinitroanisol, et non pas à la température ordinaire. Cependant l'action réductrice de l'éthylate de sodium étant beaucoup plus grande que celle du méthylate de sodium, on n'obtient alors que des résines noires. Aussi en opérant à froid il vaut mieux mettre de côté la solution pendant 14 à 18 jours pour compléter la réaction, le rendement étant alors de 25 %, tandis qu'après un ou deux jours de repos seulement, on retrouve une grande quantité de trinitrobenzène inaltéré. Ayant évaporé l'alcool, on dissout le dinitrophénétol, qui a une couleur brun-foncé, dans de l'acide nitrique de 1.4, on chauffe un moment et verse dans l'eau. Recristallisé dans de l'alcool, on obtient le dinitrophénétol sous forme de cristaux jaunes, pt. d. f. 96°.

---

[1]) Ce Rec **23**, 111.
[2]) Ce Rec. **23**, 114.
[3]) Ce Rec. **13**, 153.

Digitized by Google

Nitration du dinitrophénétol.

On dissout 3 grammes de dinitrophénétol dans 30 c.c. d'acide nitrique de 1.44 et l'on ajoute 30 c.c. d'acide sulfurique de 1.8. En chauffant pendant une heure au bain-marie il se sépare une huile qui, versée dans de l'eau, se solidifie lentement après une demi heure; après recristallisation dans de l'alcool éthylique on obtient des cristaux jaune clair, pt. d. f. 80°. L'analyse démontre que le corps est le trinitrophénétol; la réaction a eu lieu comme dans le cas du trinitroanisol; la constitution du corps est donc $C_6H_2(OC_2H_5)(AzO_2)_3$ 1. 2. 3. 5.

Analyse:

0.132 gr. ont donné 18.9 c.c. d'Az à 20° et 766 m.m.
Trouvé: Az 16.3 Calculé pour: $C_8H_7O_7Az_3$: 16.5

Le trinitrophénétol est transformé par l'ammoniaque alcoolique en dinitrophénétidine $C_6H_2(OC_2H_5)(AzH_2)(AzO_2)_2$ 1. 2. 3. 5. pt. d. f. 195°, formant des cristaux jaunes peu solubles dans l'alcool.

Analyse:

0.0582 gr. ont donné 9.2 c.c. d'Az à 15°, et 768 m.m.
Trouvé: Az 18.7. Calculé pour: $C_7H_9O_5Az_3$: 18.5.

De la même manière on obtient au moyen de la méthylamine en solution alcoolique immédiatement un précipité de cristaux orangés de l'oxyéthylméthylamidodinitrobenzène 1. 2. 3. 5, fondant à 174°; ce corps est transformé par de l'acide nitrique de 1.5 en oxyéthyldinitrophénylméthylnitramine, pt. d. f. 69°, formant des cristaux incolores.

L'oxyéthyléthylamidodinitrobenzène est obtenu par l'action de l'éthylamine sur le trinitrophénétol; ce corps forme des cristaux orangés, fondant à 137°; traité par de l'acide nitrique de 1.52 il fournit l'oxyéthyldinitrophényléthylnitramine pt. d. f. 72°.

Ensuite avec de l'aniline en solution alcoolique le trinitrophénétol donne immédiatement un précipité d'aiguilles jaunes, pt. d. f. 155°, de l'anilidodinitrophénétol $C_6H_2(OC_2H_5)(AzHC_6H_5)(AzO_2)_2$ 1. 2. 3. 5.

Digitized by Google

Analyse:

0.125 gr. ont donné 16 c.c. d'Az à 18° et 768 m m.

Trouvé: Az 14.1. Calculé pour: $C_{14}H_{13}O_5Az_3$: 13.9.

Le trinitrophénétol est transformé par l'éthylate de sodium en solution éthylalcoolique absolue en éther diéthylique de la dinitropyrocatéchine [pt. d. f. 78°] $C_6H_2(OC_2H_5)_2(AzO_2)_2$ 1. 2. 3. 5, formant des cristaux presque incolores.

Un demi-gramme de ce corps fut dissous dans 5 c.c. d'acide nitrique de 1.44 et 5 c.c. d'acide sulfurique, et chauffé pendant une demi-heure au bain-marie Après le refroidissement il se sépare des cristaux; on verse le tout dans de l'eau et l'on recristallise le précipité dans de l'alcool éthylique; on obtient des aiguilles incolores de l'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine, pt. d. f. 122°. J'ai aussi préparé ce corps en nitrant l'éther diéthylique de la pyrocatéchine.

Deux grammes de l'éther diéthylique de la pyrocatéchine sont dissous dans un peu d'acide acétique glacial; cette solution est ajoutée goutte à goutte à un mélange de 10 c.c. d'acide nitrique de 1.52 et de 10 c.c. d'acide sulfurique, tout en refroidissant par un courant d'eau. Le tout est versé dans de l'eau et recristallisé dans de l'alcool éthylique.

Les cristaux incolores qui ont le pt. d. f. 122° sont l'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine [1]).

Analyse:

0.143 gr. ont donné 17.6 c.c. d'Az à 17° et 764 m.m.

Trouvé: Az 14.3. Calculé pour: $C_9H_{11}O_8Az_3$: 13.9.

En traitant le trinitrophénétol de nouveau avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique on obtient le tétranitrophénétol.

On dissout 3 gr. de dinitrophénétol dans 20 c.c. d'acide nitrique de 1.52 et 20 c.c. d'acide sulfurique; on chauffe le mélange au bain-marie pendant deux heures, et refroidit ensuite par un courant d'eau. En versant la liqueur dans

---

[1]) Voir pour la constitution de ce corps et du trinitrovératrol (Ce Rec. **23**, 116.) un mémoire prochain. Il a été démontré que dans ces corps les groupes nitro se trouvent dans les positions 3. 4 et 5.

Digitized by Google

l'eau il se sépare immédiatement un produit cristallin, qui fournit par recristallisation dans l'alcool des cristaux jaune-clair, pt. d. f. 115°. On voit par l'analyse que le corps est le tétranitrophénétol.

Analyse:

0.165 gr. ont donné 26 c.c. d'Az à 16° et 766 m.m.
Trouvé: Az 18.5. Calculé pour: $C_7H_6O_9Az_4$: 18.5.

Dans le tétranitrophénétol on peut remplacer deux groupes nitro par OC_2H_5 par l'action de l'éthylate de sodium en solution éthylalcoolique. Quand on ajoute deux molécules de $NaOC_2H_5$ à la solution éthylalcoolique du tétranitrophénétol, il se dépose bientôt du nitrite de sodium. Après évaporation de l'alcool on dissout le $NaAzO_2$ dans de l'eau et recristallise le résidu dans de l'alcool dilué. On obtient alors des cristaux soyeux incolores, pt. d. f. 98°, qui se colorent en brun par l'action de la lumière.

Analyse:

0.050 gr. ont donné 4.4 c.c. d'Az à 19° et 746 m.m.
Trouvé: Az. 9.9. Calculé pour: $C_{13}H_{16}O_7Az_2$: 9.3.

L'analogie des dérivés de l'anisol et du phénétol étant complète, il faut admettre que le tétranitrophénétol a la constitution $C_6H(OC_2H_5)(AzO_2)_4$ 1. 2. 3. 5. 6, et que ce corps donne par l'action de l'éthylate de sodium l'éther triéthylique de la dinitrophloroglucine [1]).

Réduction du dinitrophénétol.

On dissout trois grammes de dinitrophénétol dans 100 c.c. d'alcool éthylique de 96%; on ajoute à cette solution 20 c.c. d'ammoniaque alcoolique (contenant 85 m.g. de AzH_3 par c.c.) et ensuite on fait arriver dans cette solution un courant d'hydrogène sulfuré. La solution est chauffée au bain-marie pendant un quart-d'heure, et après le refroidissement on traite de nouveau par de l'hydrogène sulfuré. Par le chauffage au bain-marie il se dépose du soufre.

[1]) Cf. Ce Rec. 23, 116.

Digitized by Google

Après le refroidissement on filtre pour éliminer le soufre et, après avoir évaporé l'alcool presque totalement, le résidu est dilué par de l'eau. Il se dépose un précipité floconneux, qui est purifié par dissolution dans de l'acide chlorhydrique et précipitation par de l'ammoniaque. Le corps obtenu ainsi est l'oxyéthylnitraniline 1. 3. 5; elle se dissout facilement dans de l'alcool éthylique; elle est bien soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans de l'eau froide; recristallisée dans l'eau elle forme de longues aiguilles jaunes, pt. d. f. 115°.

Analyse:

0.106 gr. ont donné 14.3 c.c. d'Az à 17° et 748 m.m.
Trouvé: Az 15.4. Calculé pour: $C_8H_{10}O_3Az_2$: 15.3.

Ce corps donne par l'action du brome en solution acétique des cristaux jaunes de l'oxyéthyltribromonitraniline, pt. d. f. 102°: $C_6(OC_2H_5)Br_3 . AzH_2 . AzO_2$ 1. 2. 4. 6. 3. 5.

Analyse:

0.1162 gr. ont donné 0.1574 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br. 57.6. Calculé pour: $C_8H_7O_3Az_2Br_3$: 57.2.

En traitant le dinitroanisol sym. de la même manière que le dinitrophénétol avec du sulfhydrate d'ammonium, on obtient l'oxyméthylnitraniline 1. 3. 5, formant des cristaux orangés, bien solubles dans l'eau bouillante, pt. d. f. 118°.

Analyse:

0.1276 gr. ont donné 18.3 c.c. d'Az à 15° et 770 m.m.
Trouvé: Az 17. Calculé pour: $C_7H_8O_3Az_2$: 17.

Le dérivé acétylé de ce corps est obtenu en le faisant bouillir pendant 5 heures avec de l'acide acétique glacial. Il forme des cristaux jaune-clair, peu solubles dans l'eau, pt. d. f. 193°.

Analyse:

0.0952 gr. ont donné 11 c.c. d'Az à 14° et 767 m.m.
Trouvé: Az 13.8. Calculé pour: $C_9H_{10}O_4Az_2$: 13.3.

L'oxyméthyltribromonitraniline, pt. d. f 110°, est obtenu en traitant l'oxyméthylnitraniline en solution acétique avec du brome.

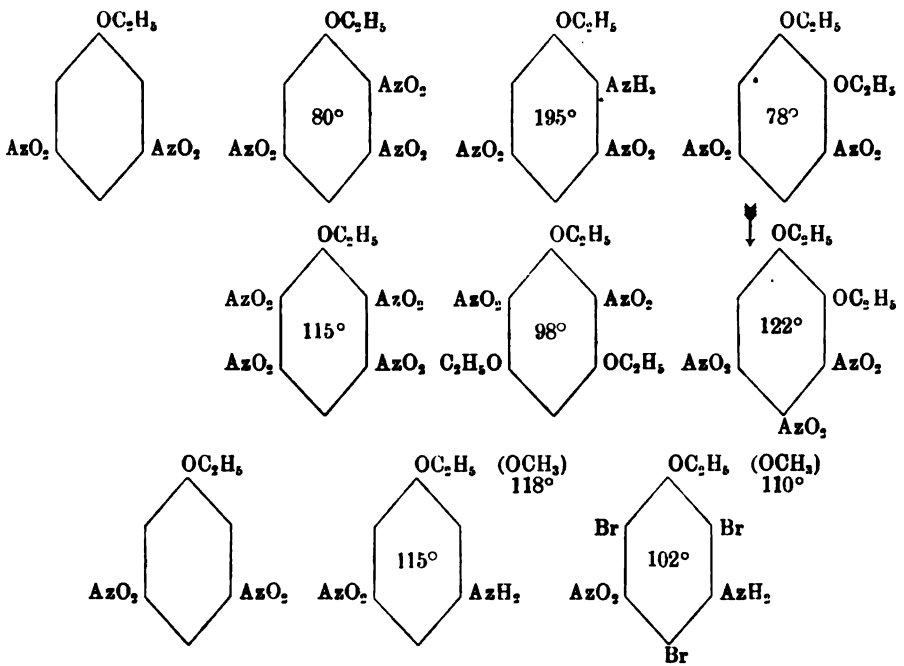
Digitized by Google

Analyse:

0.1134 gr. ont donné 0.160 gr. d'AzBr.
Trouvé: Br. 60%. Calculé pour: $C_7H_8O_3Az_2Br_3$: 59.2.

Ce corps fournit par réduction avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain le diamido-anisol 1. 3. 5, avec élimination des atomes de brome.

Résumé.



Amsterdam, Déc. 1904.

Lab. du Ministère des Finances.

Digitized by Google

Sur l'oxydation intramoléculaire d'un groupe SH, lié au noyau benzénique, par un groupe nitro en position ortho [1]).

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

L'on connaît déjà quelques cas, où le groupe nitro est capable d'oxyder un groupe oxydable en position ortho. C'est ainsi que WILLGERODT [2]) a démontré que le chloronitrohydrazobenzène 5 . 2 . 1 est transformé en chloronitrosoazobenzène, GREIFF [3]) a obtenu par bromuration de l'orthonitrotoluène l'acide dibromoanthranilique, BINZ [4]) a prouvé que l'o. nitrotoluène est transformé partiellement en acide anthranilique sous l'influence de NaOH, CIAMICIAN et SILBER [5]) ont transformé l'o. nitrobenzaldéhyde en acide benzoïque o. nitrosé par insolation; KNIPSCHEER [6]) a obtenu l'o. oxyazobenzène par insolation de l'azoxybenzène, tandis que WOHL [7]) a transformé le nitrobenzène en ortho-nitrosophénol [8]).

Voir la communication dans l'Acad. des Sciences d'Amsterdam du 28 Mai 1904.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **37**, 356. E. FISCHER, Ann. der Chem. **253**, 1. SOMMER, Journ. f. prakt. Chem. (2), **67**, 530. (1903).

[3]) Ber. **13**, 288.

[4]) Zeitschrift Angew. Chem. 1900, 385. D. R. P. 114837; 138188. LÖB, Zeitschrift f. Electr. **8**, 775.

[5]) Chem. Centr. Bl. 1901, I. 1190. SACHS et KEMPF, Ber. **33**, 1224, 2704. SACHS et SICHEL, Ber. **37**, 1861.

[6]) Ce Rec. **22**, 1.

[7]) Ber. **32**, 3486; **34**, 2442, **36**, 4135, Chem. Centr. Bl. 1901, I. 149.

[8]) Voir encore Ber. **22**, 1663, **36**, 2558, 2670, 3801. Ann. der Chem. **323**, 208. MONATSH. f. Chem. **23**, 1003.

Digitized by Google

On voit que dans tous ces cas l'oxygène se détache de l'azote et oxyde le groupe oxydable en position ortho, cette réaction est accélérée par la lumière. MAYER [1]) a observé qu'en traitant le trinitropseudocumène avec une solution alcoolique de sulfure d'ammonium, il se forme l'acide nitropseudocumidinesulfonique. Il suppose que dans le trinitropseudocumène un des groupes nitro est transformé par l'action réductrice du NH_4SH en NH_2 et qu'ensuite ce groupe est substitué par SH. Ce groupe SH est oxydé par le groupe NO_2 en position ortho et transformé en SO_3H, le groupe NO_2 étant réduit simultanément en NH_2.

Cependant le trinitropseudocumène contient un groupe nitro qui est mobile sous l'influence de deux groupes nitro, dont l'un se trouve en position ortho et l'autre en position para. Il était donc probable que ce groupe pourrait être remplacé directement par SH au moyen de NH_4SH, car on sait qu'aussi dans l'orthodinitrobenzène un des groupes nitro peut être remplacé par SH, S ou S_2 [2]).

En répétant les expériences de MAYER l'on constate qu'il se forme directement du nitrite d'ammonium, d'où il suit que le groupe NO_2 est remplacé par SH sans réduction préalable. De ce fait on déduisit qu'on devait obtenir le même résultat au moyen de NaSH ou de Na_2S. L'expérience a démontré qu'il en est ainsi. Trois grammes de trinitropseudocumène sont dissous dans de l'alcool de 96 %. On introduit dans la solution, qui est chauffée sur un bain-marie, un courant d'hydrogène sulfuré et on ajoute goutte à goutte une solution de 400 mg. de NaOH. Après avoir chauffé pendant une heure on laisse refroidir, on filtre, et l'on évapore l'alcool. Le résidu est traité par de l'acide chlorhydrique, lavé avec de l'eau, dissous dans du carbonate de sodium et précipité de nouveau avec de l'acide

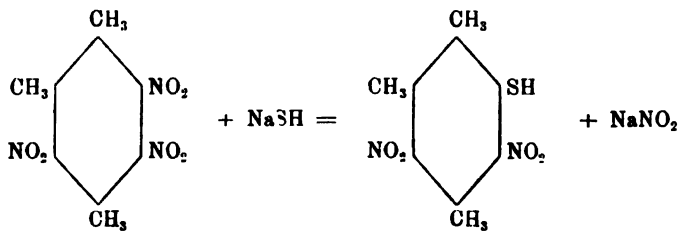
---

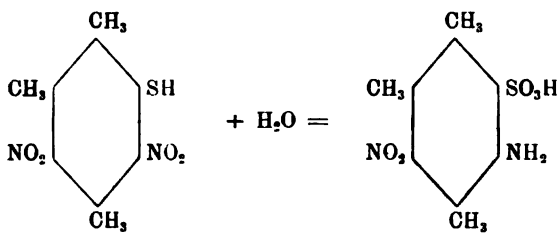
[1]) FITTIG et LAUBINGER' Ann. der Chem. **151**, 257. MAYER, Ber. **19**, 2312; **20**, 966.

[2]) LOBRY DE BRUYN et BLANKSMA. Ce Rec. **20**, 117 et 124.

Digitized by Google

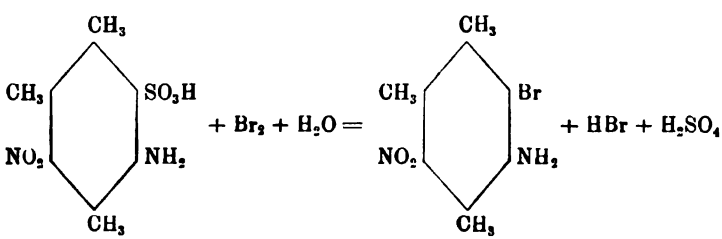
chlorhydrique. Le corps obtenu ainsi est l'acide nitropseudocumidinesulfonique. La réaction a eu lieu suivant l'équation suivante:





Le rendement n'atteint que 40 %, tandis qu'avec du NH_4SH le rendement est de 60 %. Aussi au moyen de NaSH il se forme une grande quantité de produits résineux. En traitant l'acide nitropseudocumidinesulfonique avec de l'eau à 180° en tube scellé pendant trois heures, on obtient la nitropseudocumidine, pt. d. f 138°, et une matière poisseuse.

La nitropseudocumidine fournit par l'action du brome en solution acétique la bromonitropseudocumidine, pt. d. f. 150°, sous forme d'aiguilles jaune-clair. Ce corps se forme aussi en traitant l'acide nitropseudocumidinesulfonique en solution acétique avec du brome. Dans ce cas le groupe SO_3H est remplacé par le brome comme suit:



Digitized by Google

Analyse:

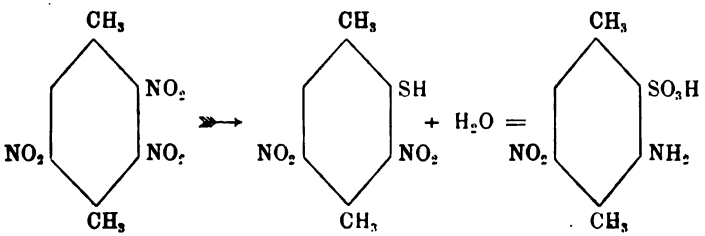
0.086 gr. ont donné 0.0622 gr. d'AgBr.

Trouvé: Br 30.7.

Calculé pour $C_9H_{11}O_2N_2Br$: 30.8.

En traitant le trinitropseudocumène avec du Na_2S en solution alcoolique (1 mol. sur 1 mol.) on obtient aussi l'acide nitropseudocumidinesulfonique.

Le trinitro. p. xylène se comporte vis à vis du sulfhydrate d'ammonium tout comme le trinitropseudocumène [1]). On peut aussi dans ce cas remplacer le NH_4SH par le NaSH ou Na_2S. La réaction se passe comme suit:



L'acide nitro. p. xylidinesulfonique montre une grande analogie avec l'acide nitropseudocumènesulfonique. Le corps forme des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau et dans les autres dissolvants ordinaires; il se décompose à 260°.

En chauffant la combinaison pendant trois heures en tube scellé avec de l'eau à 180°, le groupe SO_3H est éliminé, et l'on obtient la nitro. p. xylidine sous forme de cristaux jaune clair, pt. d. f. 98°.

$$C_6H(CH_3)_2SO_3H \,.\, NH_2 \,.\, NO_2 + H_2O = C_6H_2(CH_3)_2NH_2 \,.\, NO_2 + H_2SO_4$$ [2])

Analyse:

0.1072 gr. ont donné 15 c.c. de N à 9° et 762 m.m.

Trouvé: N 16.8;

Calculé pour $C_8H_{10}O_2N_2$: 16.8

Le trinitro. p. xylène contient un groupe nitro, qui peut être remplacé facilement par le groupe OCH_3. En traitant le trinitro. p. xylène avec du $NaOCH_3$ en solution méthyl-

---

[1]) Cf. Fittig, Ahrens et Mattheides. Ann. der Chem. **147**, 24.

[2]) Le groupe SO_3H, placé entre les groupes CH_3 et NH_2, est facilement éliminé, voir ce Rec. **23**, 212.

Digitized by Google

alcoolique, celle-ci se colore en brun-foncé et après évaporation de l'alcool on obtient des aiguilles presque incolores, fondant à 60° après recristallisation dans de l'alcool. Le corps obtenu, qui est l'oxyméthyldinitro. p. xylène, fournit par chauffage avec de l'acide nitrique de 1.52 et de l'acide sulfurique l'oxyméthyltrinitro p. xylène, pt. d. f. 146°.

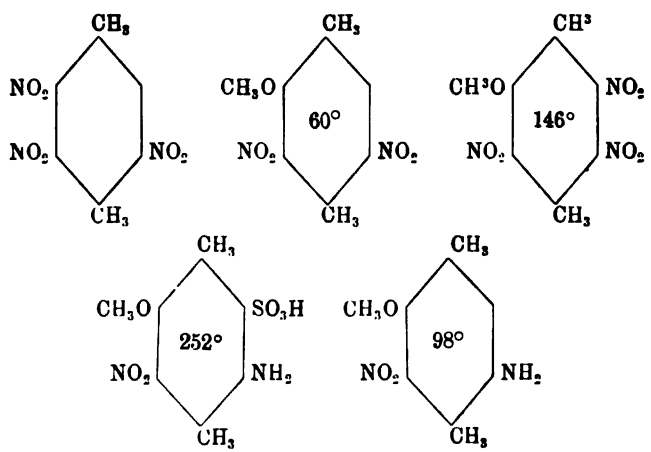
Analyse:

0,1208 gr. ont donné 15.3 c.c. de N à 14° et 778 m.m.

Trouvé: N 15.2;

Calculé pour $C_9H_9O_7N_3$: 15.5.

Ce corps se comporte vis à vis du sulfhydrate d'ammonium tout comme le trinitro p. xylène et le trinitropseudocumène. On obtient donc facilement l'acide oxyméthyldinitro-p. xylènesulfonique, formant des cristaux incolores, pt. d. f. 252° avec décomposition. Cet acide est transformé par chauffage avec de l'eau à 180° en oxyméthylnitro. p. xylidine, pt. d. f. 98°, et en acide sulfurique comme l'indiquent les formules suivantes:



Ensuite j'ai tâché encore de transformer l'orthonitrothiophénol en acide o. amidobenzènesulfonique. Je n'ai pas réussi à réaliser cette réaction; le 2. 4 dinitrothiophénol n'a pas donné non plus l'acide 4. nitro. 2. amidobenzènesulfonique. Il n'est cependant pas impossible, que ces réactions puissent

Digitized by Google

être réalisées dans d'autres conditions que celles, dans lesquelles j'ai opéré.

Lors de l'étude du trinitro. p. xylène j'ai obtenu encore les dérivés suivants de ce corps.

En chauffant le trinitro. p. xylène en solution alcoolique, au bain-marie, en tube scellé avec deux molécules de méthylamine on obtient après le refroidissement de beaux cristaux orangés, pt. d. f. 175°.

Analyse:

0.1584 gr. ont donné 24.8 c.c. de N à 17° et 748 m.m.

Trouvé: N 19.2;

Calculé pour $C_9H_{11}O_4N_3$: 18.7.

Le corps obtenu est le méthylaminodinitro p. xylène 2.3.5. Le dérivé analogue préparé au moyen d'éthylamine fond à 133°.

Analyse:

0.185 gr. ont donné 27. c.c. de N à 14° et 770 m.m.

Trouvé: 17;

Calculé pour $C_{10}H_{13}O_4N_3$: 17.3.

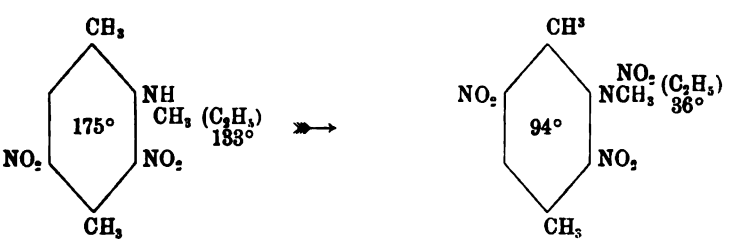
Ces corps sont transformés aisément par l'acide nitrique de 1.52 dans les nitramines correspondantes, formant des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, qui peuvent être recristallisés dans l'alcool, l'acide nitrique ou l'acide acétique. Le méthylnitraminodinitro. p. xylène fond à 94°; le dérivé éthylique correspondant à 36°.

Analyse du méthylnitramino dinitro p. xylène:

0.126 gr. ont donné 22.2 c.c. de N à 17° et 773 m.m.

Trouvé: N 20.8;

Calculé pour $C_9H_{10}O_6N_4$: 20.7



Digitized by Google

Résultat. Il a été démontré qu'il est possible d'oxyder le groupe SH attaché au noyau benzénique par un groupe NO_2 en position ortho, avec collaboration d'une molécule d'eau; le groupe SH est oxydé et transformé en SO_3H, tandis que le groupe NO_2 est réduit jusqu'à NH_2. Il semble que la réaction soit favorisée par la présence de groupes CH_3 dans le noyau et que la lumière du soleil exerce aussi une action accélérante.

Je présente ici mes remercêments à M. de Oude qui m'a prêté son secours.

Amsterdam, Déc. 1904.

Lab. du Ministère des Finances.

Digitized by Google

Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques,

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Les analogies multiples, à côté de dissemblances non moins caractéristiques, entre les composés thalleux et ceux des métaux alcalins, principalement du potassium, ont frappé tous ceux qui se sont occupés des propriétés du thallium, et en première ligne M.M. CROOKES et LAMY. Ces deux savants ont déjà signalé plusieurs cas d'isomorphisme réel ou apparent, et après eux, d'autres ont étudié ce sujet plus à fond. Citons les mémoires [1]) de M.M. LAMY et DES CLOIZEAUX, travail très soigné, dans lequel on trouve la description cristallographique d'un grand nombre de sels thalleux; de

[1]) LAMY et DES CLOIZEAUX, Ann. Chim. Phys. (4) **17**, 310, (1869).
RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **146**, 592 (1872.)
FOCK, Zeitschrift f. Krist. **4**, 583 (1880); **6**, 162 (1882) et **28**, 351 (1897).
WYROUBOFF, Bull. Soc. Min. **6**, 311 (1883) et Ann. Chim. Phys. (6) **8**, 25 (1886).
DUFET, C. R. **99**, 867 (1884).
SORET, C. R. **99**, 990 (1884).
RETGERS, Zeitschr. f. Physik Ch. **4**, 623 (1889) et aussi **8**, 13 (1891)
BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. Physik. Ch. **8**, 531 (1891).
VAN EYK, Zeitschr. f. Physik. Ch. **30**, 456 (1899).
GOSSNER, Zeitschr. f. Krist. **38**, 110 (1903).

Digitized by Google

M. Rammelsberg, qui donne une énumération comparée de la forme des cristaux dans les deux groupes de sels; de M.M. Fock, Wyrouboff, Dufet, Soret, Retgers, Bakhuis Roozeboom, van Eyk et Gossner.

Plusieurs de ces travaux s'occupent directement ou indirectement des cristaux mixtes, mais il m'a semblé qu'il restait encore quelque chose à faire dans cette direction. Le thallium étant un métal fort original, il ne serait peut-être pas sans intérêt d'étudier plus amplement ses relations avec le potassium. J'espérais pouvoir tirer d'une telle recherche quelques conclusions, propres à établir avec plus de précision les caractères de l'isomorphisme.

J'ai donc préparé quelques sels thalleux, pour la plupart par double décomposition entre les sels de baryte et le sulfate thalleux. Je les ai mélangés en proportions différentes aux sels de potassium correspondants, et j'ai analysé les cristaux mixtes, provenant de solutions faites avec ces mélanges. Pendant la cristallisation la température a varié entre 10° et 15° (pour chaque série considérée séparément les variations étaient encore plus petites); il ne me semblait pas nécessaire de la maintenir tout-à-fait constante, parce que l'influence de la température sur la composition des cristaux mixtes ne s'est pas montrée grande — au moins dans les cas connus jusqu'à présent. Les analyses se réduisirent pour la plupart à un dosage du thallium à l'état d'iodure dans les sels bien exprimés et desséchés à 100° (pour les hydrosulfates à 135°). Il n'y eut que le perchlorate qui présenta quelques difficultés, à cause de la faible solubilité du perchlorate de potassium. Lorsqu'il était nécessaire d'analyser les solutions, je les ai évaporées et j'ai dosé le thallium dans le résidu pesé; à la seule exception des solutions très acides des hydrosulfates, car il est difficile, pour ne pas dire impossible, de chasser complètement et sans pertes l'acide sulfurique libre de ces mélanges. J'ai donc précipité le thallium par

Digitized by Google

le sulfure d'ammonium [1]), et puis pesé le potassium, alors en présence de substances volatiles seulement, à l'état de sulfate.

Dans le présent mémoire je traiterai successivement:

1°. Les sulfates, les hydrosulfates, les hyposulfates et les sulfures.

2°. Les perchlorates, les chlorates et les chlorures.

3°. Les azotates.

---

1. *Les sulfates, les hydrosulfates, les hyposulfates et les sulfures.*

Sulfates.

L'isomorphisme des deux sulfates semble bien établi. L'un et l'autre ont la forme d'un prisme orthorhombique, mais pseudohexagonal, par l'angle du prisme d'environ 120°, et par le développement de la face 010. Mais les propriétés optiques n'en sont pas les mêmes, car:

	Plan des axes.	Bissectrice aiguë.
K_2SO_4	100	⊥ 001
Tl_2SO_4	010	⊥ 100

Les cristaux observés à travers 010, ce qui est le cas pour la plupart d'entre eux, montrent donc l'image des axes chez le K_2SO_4 seulement.

J'en ai préparé des cristaux mixtes, qui avaient l'air de former une série non-interrompue, et dont la composition comparée à celle de la solution, est représentée dans le tableau suivant et dans le diagramme fig. 1:

---

[1]) Il convient de doser le thallium dans une autre portion; selon M. Willm le sulfure s'oxyde rapidement à l'air.

Digitized by Google

Teneur en mol. Tl_2SO_4 pour cent mol. de $(Tl, K)_2SO_4$.

N°.	Solution.	Cristaux.
1.	2.54	2.46
2.	6.3	10.5
3.	11.4	28.9
4.	18.3	67.2
5.	34.6	88.3
6.	60	93.6

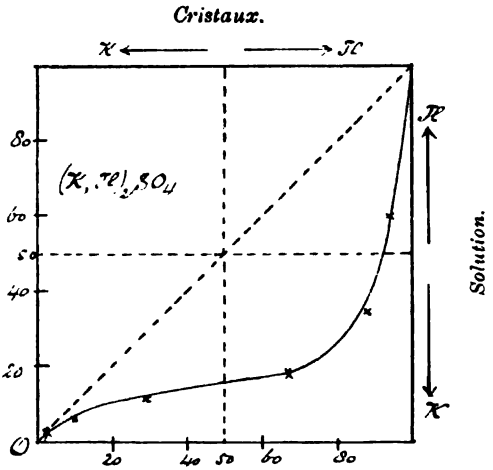


Fig. 1.

Les n°. 1 et 2 ont beaucoup de ressemblance avec le sulfate de potassium, les n°. 4, 5 et 6 avec le sulfate de thallium pur, quoique les n°. 4 en diffèrent au premier abord considérablement. Ils étaient plus petits et plus courts que les longues aiguilles du Tl_2SO_4, tellement courts que plusieurs d'entre eux ressemblaient à des tables hexagonales. Mais les plus irréguliers sont ceux du n°. 3, qui sont très petits, pleins d'inclusions et se présentent sous le microscope comme des baguettes un peu rétréciés au milieu.

J'en ai donné la description un peu détaillée, parce qu'ils me semblent confirmer une observation que j'ai faite déjà dans d'autres cas analogues, savoir que la partie à peu près horizontale de l'isotherme des proportions[1]), où la composition des cristaux varie bien plus rapidement que celle de la solution coëxistante, correspond aux cristaux mixtes mal développés, petits, irréguliers, formant la transition entre ceux qui se rattachent aux sels purs. De tels cas ont peut-être donné naissance à l'idée de séries à lacune[2]).

[1]) Voir pour ce terme Zeitschr. f. physik. Ch. **17**, 643 (1895).

[2]) Comp. ibid. **43**, 629 (1903).

Digitized by Google

Hydrosulfate $(K.Tl)_3 H(SO_4)_2$.

Le sel thalleux se compose de plaques trigonales, celui de potassium de cristaux clinorhombiques, pseudohexagonaux [1]). Ils ont été l'objet d'une étude intéressante de M. Gossner, sur laquelle j'espère revenir bientôt. Les cristaux mixtes forment deux séries, se terminant dans les deux sels purs, qui sont par conséquent isodimorphes. Je n'ai pu trouver le lien qui les unit, c. à d. la solution en équilibre avec les deux formes simultanément, parce que toutes les expériences dans cette direction se terminaient par l'apparition d'un des composés plus acides, p. ex. $(K.Tl)_5 H_3 (SO_4)_4$ [1]).

J'ai analysé les mélanges suivants:

Forme.	Teneur en mol. Tl p. cent.		Acide sulfurique „libre".	
	Solution.	Cristaux.	Trouvé.	Calculé.
$K_3H(SO_4)_2$	6	2.13	15.6 %	15.3 %
»	11	3.32	15.4 %	14.8 %
$Tl_3H(SO_4)_2$	34 6	57.4		
»	58	70.9		
$K_5H_3(SO_4)_4$	11	3.34	24.2 %	24.5 %

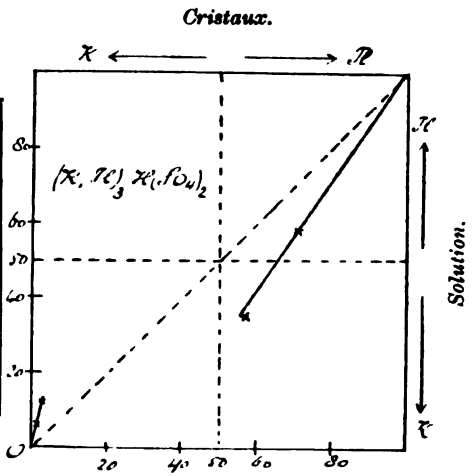


Fig. 2.

Hydrosulfate $(K, Tl) HSO_4$.

Les cristaux du $K HSO_4$, et la modification ordinaire du $TlHSO_4$ (qui est probablement dimorphe [2]) quoiqu'ils aient tous les deux la forme d'une table rhomboïdale, diffèrent pourtant dans des caractères importants. On trouvera plus loin une énumération des propriétés qui permettent de les distinguer sous le microscope.

[1]) Comp. ce Recueil **21**, 87 et 399, (1902).
[2]) Comp. ce Recueil **21**, 87 (1902).

Digitized by Google

Les cristaux mixtes, même ceux qui se séparent d'une solution contenant beaucoup de l'autre sel, n'en contiennent que très peu; de sorte que surgissait la question, si les petites quantités trouvées ne devaient pas être attribuées à la présence d'inclusions. Je me suis convaincu qu'il n'en est pas ainsi, selon la méthode microchimique usitée par Retgers; c. à d. j'ai nettoyé dans de l'acide sulfurique dilué un fragment de cristal de forme sel de potassium, bien exempt d'inclusions, et je l'ai introduit ensuite dans une solution d'iodure de potassium. Vu sous le microscope, le fragment s'entoura immédiatement d'une couche d'iodure de thallium jaune et insoluble.

J'ai trouvé pour la composition des cristaux mixtes:

Forme.	Teneur en mol: Tl pour cent.	
	Solution.	Cristaux.
$KHSO_4$	6	0.5
„	34	1.6
„	63	3.6
$TlHSO_4$	93.2	98.3

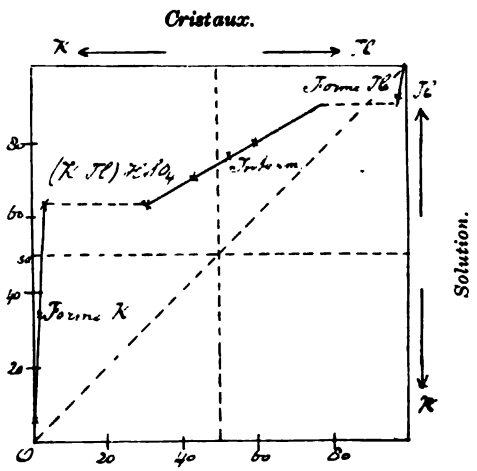


Fig. 3.

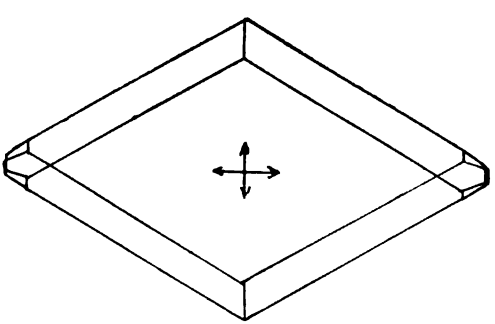


Fig. 4.

Des solutions d'environ 60-90 mol. de $TlHSO_4$ (pour cent de (K, Tl) HSO_4) une autre forme se sépara, savoir des cristaux biaxes, pseudohexagonaux (voir la figure 4). Vus sous le microscope, les trois espèces de (Tl, K) HSO_4 se distinguent dans les propriétés suivantes.

Digitized by Google

	Angle plan du contour rhomboïde.	Extinction.	Image des axes.
Forme $K\,HSO_4$	98°33′	suivant les diagonales	pas visible
„ $Tl\,HSO_4$	92°8 ± 0°2	un peu de lumière. dans chaque position	un des axes au centre du champ visuel
„ intermédiaire	± 120°	suivant les diagonales	un des axes à la périphérie.

Les nouveaux cristaux ne sont pas toujours aussi minces et aussi simples que ceux de la fig. 4 (teneur ± 30 mol. pour cent). Au fur et à mesure qu'ils s'enrichissent en thallium, leurs petites faces terminales semblent se développer aux frais de la grande face pinacoïdale; ce qui, joint à la formation d'autres faces, les rend plus épais et par conséquent plus grenus. C'est apparemment la même forme que celle du sulfate intermédiaire, monosymétrique $((AzH_4), K)\,HSO_4$ décrite par M. Gossner [1]). Il m'a été assez difficile d'obtenir des analyses concordantes de ces cristaux; ce qui doit être attribué, d'une part à la difficulté de les obtenir bien développés, car il faut pour cela satisfaire à deux conditions contradictoires, savoir une solution suffisamment diluée et une concentration assez grande de l'acide sulfurique (environ 2—3 fois le poids des sulfates neutres) et d'autre part à l'influence de la teneur en acide sur leur composition. Voici quelques-uns de ces analyses:

Solution.	Cristaux.
64.1	29.8
70.7	44.2
75.7	52.7
80	59.6

L'hydrosulfate $(K, Tl)\,HSO_4$ paraît donc trimorphe, à trois formes asses voisines.

Hyposulfate $(K, Tl)_2S_2O_6$.

Les sels mixtes des deux hyposulfates ont été déjà étudiés par M. Fock [2]) en 1882. Outre les deux séries qui

[1]) Zeitschr. f. Krist. 39, 381 (1904).
[2]) l. c.

Digitized by Google

s'attachent aux sels purs, M. Fock en a trouvé une troisième intermédiaire, composée de cristaux en losanges orthorhombiques, pseudohexagonaux. Il y a pourtant quelque contradiction dans les résultats de ce savant; j'ai donc répété et complété ses expériences, et j'ai trouvé:

	Teneur en mol. Tl pour cent.	
	Solution.	Cristaux.
Forme $K_2S_2O_6$ (trigonale)	40	6,4
	52,1	**9,3**
	60	9,8
Forme $Tl_2S_2O_6$ (monosymetrique)	**52,1**	**30,7**
	62,2	51,3
	67,9	58,7
	68,7	62,7
	80	89,3
Forme intermédiaire (en losanges orthorhombiques, pseudo-hexagonaux).	60	59,6
	63,6	62,3
	68,7	66,1

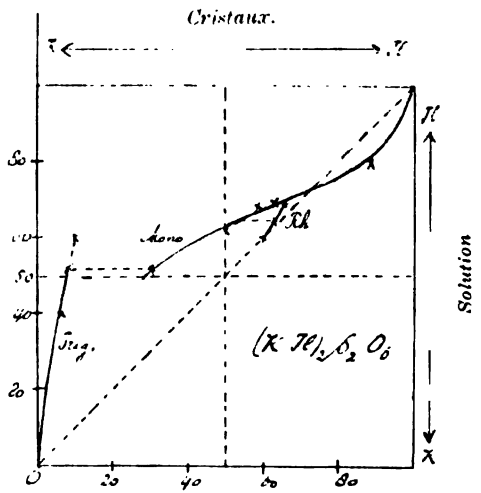


Fig. 5.

Tous les cristaux mixtes sont bien développés, quoique les aiguilles de la forme $Tl_2S_2O_6$, lorsqu'elles contiennent beaucoup de potassium, soient un peu plus menues que celles du sel pur. Mais la singularité de ces mélanges est dans le fait que la série-forme $Tl_2S_2O_6$ — est soudainement interrompue par l'apparition des cristaux en losanges, au moment où tous les deux ont environ la même composition que la solution avec laquelle ils coexistent. Il me semble, contrairement à l'opinion de M. Fock, que le domaine de stabilité des losanges s'accroît avec la température. A 14° ils subsistaient, même après l'introduction d'un cristal de la forme $Tl_2S_2O_6$, dans les solutions d'environ 62.5—65 molécules de Tl pour cent. Ces valeurs ne sont pourtant qu'approximatives, car on sait [1]) que ces limites

[1]) Comp. Zeitschr. f. physik. Ch. 34, 115 (1900).

Digitized by Google

varient en général rapidement avec la température, et qu'il est difficile de les déterminer exactement. Les deux autres espèces de cristaux, ceux de la forme des sels purs, coexistent avec une solution d'environ 52 mol. de Tl pour cent. (on les a mis en italiques dans le tableau). Ces observations sont pour la plupart en assez bon accord avec celles de M. Fock; il n'y a que le fait de la continuation des cristaux monosymetriques à l'autre coté des intermédiaires, qu'il n'a pas réussi à éclaircir, de sorte qu'il veut attribuer les complications trouvées, à l'influence de la température.

M. Fock prétend en outre avoir analysé des cristaux trigonaux d'environ 50 mol. de Tl, ce qui me semble bien peu probable. Mais M. Wyrouboff [1]) en a tiré plus tard (en 1886) des arguments pour conclure à une continuité entre les cristaux trigonaux et pseudo-hexagonaux; M. Fock s'y est opposé, et les chiffres indiqués ci-dessus concourent à démontrer l'invraisemblance de cette idée.

Sulfures.

Comme le thallium appartient au groupe analytique du fer, c. à d. qu'il donne un sulfure noir, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides dilués, et comme en outre ce sulfure ne se dissout nullement dans les sulfures alcalins, il ne saurait être question d'isomorphisme entre le Tl_2S et les sulfures alcalins.

---

2. *Les perchlorates, les chlorates et les chlorures.*

Perchlorates.

Le perchlorate de thallium a été préparé et les cristaux en ont été mesurés par M. Roscoe [2]). Non seulement dans le système cristallin et dans la longueur des axes, mais aussi dans les propriétés optiques et dans le développement des faces, ce composé ressemble au perchlorate de potas-

[1]) l. c.

[2]) Journ. Ch. Soc. (2) **4**, 504 (1866).

Digitized by Google

sium. Ce n'est que dans la solubilité qu'il y a une différence notable; à 15° le sel de thallium est dissous par environ dix parties, celui de potassium par 80 parties d'eau. Malgré cette dissemblance, j'ai obtenu une série non-interrompue de cristaux mixtes bien développés, ne présentant que la tendance à la simplification des formes, tendance dont il y a déjà plusieurs exemples.

J'ai trouvé:

Teneur en mol. de Tl pour cent.

Solution.	Cristaux.
18.5	1.4
50.7	4.75
60	10.5
68.2	15.4
85.5	51.8
87	59.6
92.6	80

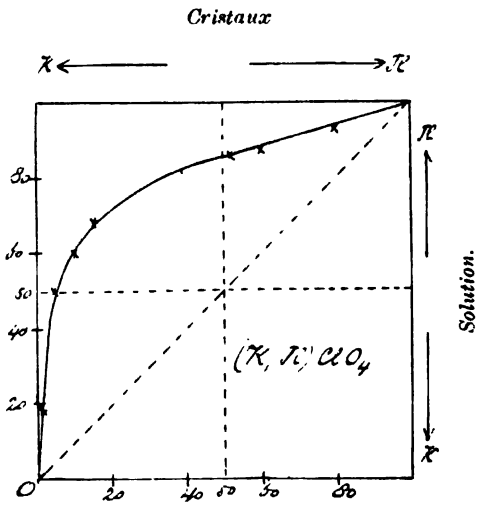


Fig. 6.

On verra dans le tableau que la solution contient partout beaucoup plus de thallium que les cristaux, et dans la figure que l'isotherme des proportions s'écarte considérablement de la ligne de composition égale (diagonale du carré). Il me semble que ces faits s'expliquent suffisamment par la différence des solubilités, qui cherchera à accumuler le sel de potassium moins soluble dans les cristaux, et cela d'autant plus que la solution en contient moins.

Chlorates.

M. Bakhuis Roozeboom a publié une étude très complète [1]) sur ce système, dans laquelle il a constaté qu'il y a deux séries de cristaux mixtes, savoir de:

[1]) l. c.

Digitized by Google

0—2.1 mol. de Tl pour cent dans la forme du $KClO_3$,
63.7—100 mol. de Tl pour cent dans la forme du $TlClO_3$.

M. Bakhuis Roozeboom les appelle isomorphes; je crois qu'il vaut mieux les regarder comme isodimorphes pour des raisons déjà expliquées autre part [1])

Malheureusement une comparaison directe des deux formes n'est guère possible, à cause de la petitesse des cristaux du $TlClO_3$, qui diffèrent en cela considérablement du chlorate de potassium. On peut constater seulement que le groupement des deux espèces de cristaux présente quelques analogies.

Chlorures.

Les sels haloïdes du thallium n'ont que très peu de propriétés en commun avec ceux du potassium. Selon M. Willm [2]) le fluorure thalleux cristallise en tables hexagonales, tandis que le K Fl est cubique. Selon M. Gossner [3]) le chlorure (et le bromure) cristallise en cubes, tandis que l'iodure est dimorphe. Au-dessus de 169° [4]) le Tl I est rouge, cubique; au-dessous de cette température jaune, probablement rhombique. Mais tous ces sels sont très peu solubles dans l'eau et peu enclins à former des cristaux mixtes avec les sels de potassium. En me basant sur une observation de M. Lehmann [5]), quant aux chlorures de thallium et d'ammonium, j'ai pourtant obtenu d'une solution dans l'acide chlorhydrique, des cristaux de chlorure de potassium contenant un peu de thallium, environ 2 mol. pour cent.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. **43**, 629 (1903).

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **5**, 1 (1865)

[3]) Zeitschr. f. Krist. **38**, 110 (1903).

[4]) v. Eyk; Versl. Kon. Acad. Amst. **9**, 44 (1900). La précipitation de l'iodure d'une solution aqueuse semble conduire à un autre résultat. Le précipité formé à la température ordinaire est plutôt rouge que jaune, et se transforme par une élévation de la température dans la modification jaune pâle. Mais on observe les mêmes phénomènes dans une solution qu'on a chauffé préalablement. Il est donc probable que c'est toujours la modification instable qui se sépare au début, pour se transformer ensuite dans l'iodure stable.

[5]) Zeitschr. f. Krist **10**, 335 (1885).

Digitized by Google

3. *Les azotates.*

On regarde ordinairement le nitrate de thallium comme isomorphe avec le sel de potassium correspondant, quoiqu'on ait émis des doutes sur ce point [1]). J'ai déjà expliqué dans la publication citée pourquoi je préfère les considérer comme isodimorphes. MM. Fock et van Eyk [2]) en ont préparé des cristaux mixtes, mais il y a une différence notable entre les limites des cristaux stables, trouvées par ces deux savants. Pourtant M. van Eyk fait observer que, par une autre interprétation du diagramme de M. Fock on arrive à un résultat qui se rapproche du sien. J'ai répété ces expériences et j'ai trouvé à 18°:

pour les cristaux de la forme $KAzO_3$: 3.18, 3.31, soit **3.25**,
" " " " " " $TlAzO_3$: 90.8, 90.0 soit **90.4**,
molécules de Tl pour cent, tandis que M. van Eyk trouve
à 25° : 6 et 81
à 10° : 3.5 et 84 5.

J'ai analysé aussi la solution coexistante, qui se com posait à la même température (18°) de:

0.61 mol. $TlAzO_3$ et 5, 72 mol. $KAzO_3$ sur 100 mol. d'eau,
ou 9.63 mol. $TlAzO_3$ sur cent molécules du mélange sec.

4. *Conclusions.*

En somme, il n'y a que deux groupes de composés étudiés ici, dont l'isomorphisme direct semble bien établi, savoir les perchlorates et les sulfates. Il y en a trois ou quatre autres que je n'ai pas encore eu l'occasion d'examiner, et dont l'isomorphisme est probable: les azotures Az_3K, Az_3Tl (Curtius et Rissom) [3]), les tartrates et les racémates acides, et peut-être les quadroxalates (Lamy et Des Cloizeaux, Wyrouboff, comparez aussi le

[1]) Voir p. ex. Retgers; Ann. Ec. polytechn. Delft 5, 166 et 210 (1889).
[2]) l. c.
[3]) Journ. f. pract. Ch., N. F. 58, 261 (1898).

Digitized by Google

tableau cité de RAMMELSBERG); puis quelques sels doubles, comme les aluns, les sels de Seignette. L'isodimorphisme paraît exister dans plusieurs autres cas, mais ne se déduit généralement pas de la forme cristalline, de sorte qu'on ne saurait estimer le nombre de ces cas. Enfin quelques groupes de sels: les sulfures p. ex. sont sans rapport connu.

L'examen des trois catégories de composés dont le présent mémoire s'occupe, donne lieu aux conclusions suivantes:

1. Sur le terrain de l'isomorphisme il n'y a pas de connexion entre les sulfates et les hydrosulfates. En effet, les sulfates sont isomorphes, les hydrosulfates $3(K, Tl)_2 SO_4 . H_2SO_4$ (et peut-être aussi $5(K, Tl)_2 SO_4 . 3 H_2SO_4$) isodimorphes; et les sels plus acides $KHSO_4$ et $TlHSO_4$ probablement isotrimorphes, quoique deux de ces formes soient peu enclines à la mixtion [1]).

De même, on ne découvre aucun lien entre les propriétés relatives des sels neutres, et celles des sels acides dans d'autres cas analogues, cités principalement dans le mémoire de MM. LAMY et DES CLOIZEAUX. La règle semble donc générale, au moins pour les composés du thallium et du potassium.

2. L'analogie de forme, et la propriété de former des cristaux mixtes, s'accroissent avec le degré d'oxydation, toutes choses étant d'ailleurs égales. Des sulfures aux sulfates, des chlorures aux perchlorates, cette propriété se développe de l'incompatibilité jusqu'à l'isomorphisme pur et simple. Elle semble en outre exister à un plus haut degré chez les composés du chlore que chez ceux du soufre. Dans un prochain mémoire j'espère pouvoir présenter encore une autre conclusion.

La Haye, Décembre 1904.

---

[1]) Selon M. GOSSNER (Zeitschr. f. Krist. **39**, 381 (1904)) les sulfates de potassium et d'ammonium se comportent de la même manière; $KHSO_4$ et $(Az H_4)HSO_4$ sont aussi isotrimorphes.

Digitized by Google

Sur la recherche de l'iodoforme

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Au mois d'Octobre dernier M. le Dr. Attema et moi nous fûmes chargés de démontrer la présence de l'iodoforme — si cela était possible — dans des parties de cadavre, provenant d'une personne qu'on soupçonna avoir été empoisonnée par cette substance. Hâtons-nous de dire que nous n'en avons pas trouvé, car il semble que l'iodoforme est bientôt transformé par l'économie animale — en iodate probablement — et ensuite éliminé. Mais ce travail nous fit recueillir quelques données sur la méthode de recherche, qui est loin d'être bien élaborée. On en trouvera donc un aperçu ici.

Les traités de chimie légale prescrivent de séparer l'iodoforme des corps organiques par la distillation; mais ils ne sont pas d'accord sur le détail, p. ex. sur la réaction, soit acide ou alcaline, que le liquide à distiller doit présenter, et ils se taisent sur le traitement ultérieur du distillat. A cet égard il n'y a guère qu'une publication de M. Lustgarten [1]). Ce savant conseille de soumettre à la distillation une solution alcaline; il sépare l'iodoforme du distillat en épuisant celui-ci par l'éther, et démontre ensuite la présence de l'iodoforme dans le résidu de la solution éthérée par une réaction qu'il a découverte. Elle consiste en ce que l'iodoforme, chauffé avec le phénylate de sodium, colore celui-ci en rouge.

Tout en suivant dans les points essentiels la manière d'opérer de M. Lustgarten, nous avons obtenu de meilleurs

---

[1]) Ber. d. Wiener Acad. (Math. Naturw. Cl. I.) T. 85 (2), 979 (1882); Fres. Z. 22, 97 et 467.

Digitized by Google

résultats en acidulant légèrement les mélanges avec lesquels nous avons expérimenté, et qui se composaient de 30—40 grammes de chair putréfiée et d'une quantité variable d'iodoforme, divisés dans de l'eau. Nous avons même autant que possible évité les milieux alcalins, parce que l'iodoforme semble en général plus sensible aux alcalis qu'aux acides. Ce corps possède en outre une tendance assez marquée à la décomposition par la lumière; c'est pourquoi nous avons tâché d'abréger les opérations.

Quant à la réaction proposée par M. LUSTGARTEN, elle est assez sensible, mais elle a le désavantage de s'appliquer aussi au chloroforme et au bromoforme [1]); en un mot elle a tous les désavantages des réactions de couleur. L'iodoforme est en outre un corps doué de propriétés fort caractéristiques, tant par l'odeur, que par la couleur et la forme cristalline (hexagonale). Nous avons donc cherché une méthode qui permît de l'obtenir comme tel. Des propriétés citées l'odeur serait la plus propre à découvrir de très petites quantités, — selon M. BERTHELOT [2]) l'odeur est encore perceptible pour une quantité de 10^{-8} milligrammes — mais dans le cas qui nous occupe cette odeur est dissimulée par celle d'autres substances, notamment des acides gras. Selon M. LUSTGARTEN ces substances entravent aussi la cristallisation de l'iodoforme. En effet, ce corps semble se dissoudre dans les matières grasses, et alors il cristallise fort mal; mais nous avons réussi à y remédier en choisissant un dissolvant convenable, savoir l'acide acétique glacial. L'acide acétique a sur les autres dissolvants l'avantage,

1°. de donner par la voie microchimique des cristaux bien développés,

2°. de ne dissoudre que fort peu de matières grasses.

---

[1]) LAMBERT; Fres. Z. **32**, 235 (1893).

[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **22**, 460 (1901).

Digitized by Google

Les deux exemples suivants serviront à élucider notre méthode d'opérer.

Un mélange contenant vingt milligrammes d'iodoforme fut distillé à la vapeur. L'iodoforme, accompagné de flocons d'acides gras, passa principalement dans les premières parties du distillat; de sorte qu'après en avoir recueilli environ 300 c.c., l'opération fut terminée. Quelques gouttes d'alcali suffisent à dissoudre l'acide gras. Après quelque repos on décanta le liquide du précipité jaune, dont une partie fut portée sous le microscope à l'aide d'une baguette de verre. Alors on reconnut facilement l'iodoforme, qui se présentait sous forme d'étoiles, ressemblant aux cristaux bien connus de la neige. Une recristallisation dans l'acide acétique les transforma en plaques hexagonales.

Un mélange contenant trois milligrammes d'iodoforme fut distillé de la même manière. On épuisa le distillat, dans lequel l'iodoforme n'était pas visible, deux fois par l'éther; et l'on fit évaporer la solution éthérée à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Les parties extérieures du résidu étaient alors légèrement colorés en jaune, tandis qu'au fond du vase se trouvaient quelques gouttes d'eau. On enleva cette eau avec du papier buvard, et on rassembla un peu de la partie jaune du résidu à l'aide d'une spatule en platine. Après l'avoir introduit dans une goutte d'acide acétique, préalablement chauffée, qui se trouvait dans un porte-objet muni d'une concavité, on porta celui-ci sous le microscope; et l'on obtient par l'évaporation d'une partie de l'acide, aux bords de la goutte, des cristaux d'iodoforme bien développés.

la Haye; Décembre 1904.

Digitized by Google

Sur l'acide sulfo-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés [1])

PAR *M.* J. MOLL VAN CHARANTE.

Introduction.

1. Quoique les acides bibasiques en général appartiennent à une série de substances connues depuis longtemps, leurs propriétés ne sont guère étudiées d'une manière satisfaisante, et les documents que l'on possède sur leurs dérivés sont encore fort incomplets.

Parmi les acides bibasiques, on rencontre les acides monosulfomonocarboxyliques dans lesquels les deux radicaux acides sont différents, indépendamment de leur position relative et des groupements qui les entourent. Nous sommes ici en présence d'un groupement sulfonique inorganique d'un côté, d'autre part d'un groupement carboxylique organique, et les propriétés de ces groupements peuvent se modifier d'après leur position relative. Enfin les autres groupements de la molécule peuvent à leur tour exercer leur influence et modifier encore les propriétés.

On a fait de nombreuses recherches sur les acides aromatiques sulfonés; par contre on ne connaît que peu de chose des acides correspondants de la série aliphatique. Et cependant les acides aliphatiques sulfonés se prêtent mieux à l'étude de la double fonction acide, parce que cette double fonction est en général beaucoup

---

[1]) Dissertation académique, Leiden 1904. Ce travail renferme un aperçu complet de la littérature des acides monosulfomonocarboxyliques aliphatiques.

Digitized by Google

moins influencée par la structure relativement simple de la molécule aliphatique, que par les groupements aromatiques beaucoup plus compliqués.

Quand on jette un coup d'oeil sur la littérature des acides monocarboxyliques monosulfoniques aliphatiques, on constate que leur étude n'est qu'ébauchée. De l'acide acétique sulfoné, par exemple, qui est connu depuis longtemps et qui a été le plus étudié, on ne connaît que quelques sels et un seul éther neutre, tandis qu'on ne connaît rien de ses chlorures, de ses anhydrides, de ses amides, etc.; et cependant cet acide et d'autres acides du même genre, dans lesquels le groupement sulfonique se trouve dans la position α par rapport au carboxyle, se prêtent à une étude du plus haut intérêt; la position relative des deux groupements acides est ici en effet plus rapprochée que dans le cas des corps aromatiques, puisque ces groupements se trouvent fixés au même atome de carbone. La préparation du chlorure dont l'obtention est si importante au point de vue de la synthèse d'autres dérivés, semble être entourée ici des mêmes difficultés que la préparation du chlorure de l'acide malonique, en raison de la mobilité des atomes d'hydrogène du groupement méthylénique auquel les deux radicaux acides sont reliés. Comme dans le cas de l'acide malonique, on peut contourner la difficulté en remplaçant les deux atomes d'hydrogène par des groupements méthyles; la question revient, dans ce cas, à étudier l'acide isobutyrique α sulfoné, en lieu et place de l'acide sulfonacétique.

2. L'histoire de l'acide sulfo-isobutyrique est encore à faire en grande partie. Andreasch [1]) l'a préparé en traitant l'acide isobutyrique par l'acide chlorosulfonique, et par oxydation de l'anhydride imidocarbaminthio-isobutyrique au moyen de chlorate de baryum et d'acide chlorhydrique. Par l'action du sulfite d'ammonium sur l'acide α-bromo-iso-

[1]) Monatsh., 8, p. 413.

Digitized by Google

butyrique, il se forme un produit différent. L'acide libre n'a pas été isolé. Andreasch en a obtenu le sel de baryum qui contient 4 molécules d'eau de cristallisation, et qui perd au-dessous de 200°, $3^1/_2$ molécules, et seulement à 250°, la dernière $^1/_2$ molécule d'eau. Dans la détermination de la solubilité, cet auteur a trouvé, qu'une partie de sel anhydre se dissout à 16° dans 22.3 parties d'eau. Ce sel est insoluble dans l'alcool, ce qui permet la précipitation du sel de baryum de sa solution aqueuse. Le sel se sépare dans ce cas en aiguilles à aspect soyeux, rappelant la caféine. Andreasch a aussi préparé un sel de sodium, qui desséché à l'air contient une demi molécule d'eau laquelle est éliminée à 200°.

3. On obtient les acides monosulfomonocarboxyliques de la série aliphatique par l'une des méthodes suivantes:

1°. Sulfonation directe par l'acide sulfurique fumant. En général le résultat n'est pas favorable, car il se produit une oxydation partielle qui diminue le rendement. Il se produit des acides α-sulfoniques.

2°. Double décomposition des acides gras halogénés avec des sulfites neutres. Le rendement est bon en général, et le groupement sulfonique se met d'ordinaire à la place de l'atome d'halogène.

3°. Addition de sulfites acides aux acides gras non saturés. Certains auteurs ont obtenu ainsi des α-composés, d'autres par contre des β-dérivés.

4°. Oxydation de combinaisons qui contiennent du soufre.

5°. Transformation des anhydrides des acides gras au moyen d'acide sulfurique, des chlorures d'acides gras au moyen d'acide sulfurique ou de sulfate d'argent, ou action de l'acide chlorosulfonique sur les acides gras.

Partie expérimentale.

Préparation de l'acide sulfo-isobutyrique: J'ai d'abord fait agir l'acide chlorosulfonique sur l'acide isobutyrique ce qui donna un rendement de 10 % de la

Digitized by Google

théorie. J'ai ensuite essayé de faire agir l'anhydride sulfurique sur l'acide isobutyrique, ce qui m'a donné un rendement encore plus faible, soit 8 % de la théorie.

En faisant agir le sulfite d'ammonium sur l'acide α-bromo-isobutyrique, j'ai obtenu un produit qui n'était pas identique à celui que m'ont donné les autres méthodes ou qui ne renfermait qu'une très petite quantité du produit à préparer, ce qui confirme complètement les indications D'ANDREASCH.

Comme tous ces procédés ne semblaient guère encourageants pour préparer le produit qui devait servir de point de départ, j'ai eu recours à la méthode de FRANCHIMONT [1]):

J'ai fait agir sur de l'anhydride isobutyrique, soigneusement redistillé, bouillant à 179—184°, de l'acide sulfurique concentré, dans des proportions telles que sur deux molécules d'anhydride isobutyrique il y avait un peu moins d'une molécule d'acide sulfurique concentré. J'ai ensuite chauffé au bain-marie, jusqu'à ce qu'une prise d'essai diluée avec de l'eau, ne donnât plus la réaction de l'acide sulfurique; il faut en général une demi-heure pour arriver à ce résultat. Souvent le produit de la réaction est faiblement coloré en jaune, parfois aussi complètement noir. Cette coloration d'ailleurs n'a pas une influence très défavorable sur le rendement; mais alors il faut nécessairement faire une cristallisation supplémentaire pour purifier.

Le produit de la réaction est versé dans l'eau, ce qui amène une légère augmentation de température. Cette dissolution exhale une forte odeur d'acide isobutyrique; on la traite ensuite par distillation dans un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce que le distillat ne présente plus qu'une réaction acide très-faible. Si l'on continue à distiller trop longtemps, on retrouve dans la solution, qui reste dans le ballon, de l'acide sulfurique libre, ce qui indique vraisemblablement une faible décomposition de l'acide sulfo-isobutyrique formé. Le résidu est ensuite fortement dilué avec

---

[1]) Voir: Verslagen Meded. Kon. Akad. v. Wetensch. 1881, Ce Rec. VII. p. 25.

Digitized by Google

de l'eau, neutralisé avec du carbonate de baryum délayé dans l'eau, filtré et évaporé au bain-marie. Par simple évaporation il cristallise déjà du sulfo-isobutyrate de baryum sous forme de belles petites aiguilles incolores. Le rendement est d'environ 80 % de la théorie, si l'on admet que sur deux molécules d'anhydride isobutyrique n'agit qu'une seule molécule d'acide sulfurique, et qu'il ne se produit ainsi qu'une seule molécule d'acide sulfonique.

Afin de m'assurer si cette proportion est bien celle qui est conforme à la réalité, j'ai ajouté à 250 gr. d'acide sulfurique 100 gr. d'anhydride isobutyrique, en introduisant l'anhydride par petites quantités et en secouant après chaque addition. Le liquide s'échauffe et se colore en rouge brun. J'ai ensuite chauffé pendant 1 ½ heure au bain-marie, tandis que le ballon à réaction était fermé par un petit tube à chlorure de calcium. Le produit de la réaction est ensuite versé dans de l'eau, à laquelle il communique une odeur d'acide isobutyrique; ensuite la plus grande quantité de l'acide sulfurique a été éliminée par du carbonate de baryum, et puis l'acide isobutyrique est chassé par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu est ensuite neutralisé par du carbonate de baryum et séparé par filtration du sulfate de baryum précipité. Le filtrat, qui doit renfermer du sulfo-isobutyrate de baryum, ne donne pas même la réaction des sels de baryum, ce qui montre qu'il ne s'est pas formé d'acide sulfonique. Il faut par conséquent admettre que la réaction s'accomplit suivant une toute autre direction.

Afin d'établir si éventuellement l'excès d'acide sulfurique décompose l'acide sulfonique au fur et à mesure de sa formation, j'ai fait l'essai suivant:

10 gr. du sel de baryum de l'acide sulfo-isobutyrique sont introduits dans 40 gr. d'acide sulfurique concentré, et chauffés pendant environ une heure et quart au bain-marie. On verse ensuite dans de l'eau; on ne perçoit pas la moindre odeur d'acide isobutyrique ce qui prouve que

Digitized by Google

l'acide sulfonique n'est pas décomposé par l'acide sulfurique concentré.

Comme dernier mode de préparation, j'ai fait agir de l'acide sulfurique sur le chlorure d'isobutyryle. Si l'on met en contact une molécule d'acide sulfurique concentré et deux molécules de chlorure d'isobutyryle, on constate la production d'un fort dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction ne s'achève qu'après un traitement de chauffage au bain-marie pendant plusieurs jours. Le dégagement d'acide chlorhydrique cesse alors et une prise d'essai diluée dans l'eau ne donne plus la réaction de l'acide sulfurique. Le produit de la réaction est une masse noire très épaisse, que l'on verse dans de l'eau, ce qui produit un faible dégagement de chaleur et dégage l'odeur de l'acide isobutyrique. On distille dans un courant de vapeur d'eau; le résidu est neutralisé avec du carbonate de baryum, et enfin évaporé au bain-marie. Le sel de baryum de l'acide sulfo-isobutyrique cristallise alors et la quantité obtenue s'en élève à 23 gr. de produit brut, quand on est parti de 25 gr.

Si on laisse agir le chlorure d'isobutyryle sur l'acide sulfurique en quantités équimoléculaires, on constate que le rendement est beaucoup plus faible, et le produit est bien moins pur.

Acide sulfo-isobutyrique: On l'obtient d'abord en traitant le sel de baryum dissous dans l'eau par de l'acide sulfurique, ou bien en saturant la solution par l'acide chlorhydrique, ce qui précipite quantitativement le chlorure de baryum. La solution de l'acide dans l'eau est séparée du sulfate ou du chlorure de baryum par filtration, et ensuite évaporée dans le vide sur de l'acide sulfurique ou sur de l'anhydride phosphorique et des batons de potasse. L'acide pur cristallise et s'obtient ainsi presqu'incolore.

On peut aussi le préparer en traitant son chlorure par l'eau. Si l'on secoue le dichlorure avec une goutte d'eau et que l'on laisse reposer l'émulsion obtenue pendant un ou deux jours, on observe que sur la paroi interne du

Digitized by Google

flacon s'est déposée une croûte cristalline, tandis que le liquide est redevenu limpide. Dans une atmosphère suffisamment humide il suffit de laisser débouchée, exposée à l'air, la fiole où se trouve le chlorure pour opérer la transformation complète en acide. Ce produit se présente sous la forme de concrétions incolores, que l'on doit, pour les dessécher, introduire rapidement sous l'exsiccateur sur une plaque poreuse, car elles sont très hygroscopiques et se fluidifient très rapidement à l'air.

L'acide cristallise avec deux molécules d'eau, dont l'une est éliminée dans le vide sur le pentoxyde de phosphore; le produit devient laiteux à la suite de ce départ d'une molécule d'eau.

Dosage de l'eau de cristallisation:

0.2970 gr. de substance desséchée à poids constant perdent 0.0317 gr., soit 10.67 %.

0.2728 gr. de substance desséchée à poids constant perdent 0.0281 gr., soit 10.30 %.

Calculé pour $C_4H_8O_5S + 2\,H_2O$ perdant une molécule d'eau: 8.82 %.

La grande hygroscopicité de la substance à étudier ne permet pas d'obtenir une plus grande précision.

L'acide contenant une molécule d'eau fond à 67°.5—68°.5.

Le dosage volumétrique de l'acide contenant encore une molécule d'eau de cristallisation donne les chiffres suivants:

0.2552 gr. dissous dans l'eau exigent pour la neutralisation 49.05 c.c. d'une solution de potasse contenant 0.055779 molécule m.gr. par c.c.

Calculé pour $C_4H_8O_5S = 54.46$ c.c.

$C_4H_8O_5S + 1\,H_2O$: 49.17 c.c.

Dosage du soufre:

Le liquide neutralisé du dosage précédent est évaporé, et le dosage du soufre effectué sur le résidu solide, fondu avec de la soude et du salpêtre:

Acide sulfonique: 0.2552 gr.

$BaSO_4$ trouvé = 0.3209 gr., soit 17.24 % de soufre.

Calculé pour $C_4H_8O_5S + 1\,H_2O$: S = 17.20 %.

Digitized by Google

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

Acide sulfonique: 0.2447 gr.
CO_2 trouvé = 0.2342 gr., soit 26.10 % de carbone.
H_2O trouvé = 0.1191 gr., soit 5.41 % d'hydrogène.
Calculé pour $C_4H_8O_5S + 1\,H_2O$: C = 25.81 %, H = 5.38 %.

Sels. L'acide sulfo-isobutyrique est toujours séparé sous forme de sel de baryum. Ce sel cristallise, en évaporant au bain-marie sa solution aqueuse, sous la forme de jolis prismes durs, qui ont jusque 8 et 9 millim. de longueur. Si au contraire on précipite le sel au moyen d'alcool de sa solution aqueuse, on obtient une masse cristalline de fines aiguilles remplissant tout le liquide. Sous les deux formes le sel contient 3 molécules d'eau, qui disparaissent toutes les trois en dessous de 100°, à la condition de maintenir le sel à cette température pendant plusieurs jours dans un tube exsiccateur de Liebig, et d'y faire passer un courant d'air sec.

Dosage du baryum dans le sel desséché à l'air, par traitement à l'acide sulfurique:

Sel de baryum: 0.2906 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.1898 gr., soit 38.45 % de Ba.
Calculé pour $C_4H_6O_5SBa + 3\,H_2O$: Ba = 38.44 %.

Dosage de l'eau:

Sel de baryum desséché à l'air: 5.9545 gr.
Après dessiccation à 100° jusqu'à poids constant dans un petit tube de Liebig: 5.0623 gr.
Perte de poids: 0.8922 gr. ou 14.98 % d'eau.
Eau calculée pour $C_4H_6O_5SBa + 3\,H_2O$ = 15.11 %.

Détermination de la solubilité:

Cette détermination a été faite d'après la méthode de Pawlewski [1]), à 16°.

Poids de la solution saturée: 14.9780 gr.
Poids du sel anhydre: 0.4712 gr.
Poids de l'eau: 14.5068 gr.

Il en résulte qu'à 16° une partie du sel anhydre se dissout dans 30.8 parties d'eau.

---

[1]) Pawlewski. Ber. 32, p. 1040.

Digitized by Google

La détermination a aussi été faite pour une température de 100° C.
Poids de la solution saturée: 6.1206 gr.
Poids du sel anhydre: 0.8232 gr.
Poids de l'eau: 5.2974 gr.
à 100°, une partie de sel anhydre se dissout donc dans 6.4 parties d'eau.

ANDREASCH [1]) a toujours obtenu le sel de baryum avec 4 molécules d'eau, dont $3^1/_2$ molécules disparaissent à 200°, tandis que le sel ne devient totalement anhydre qu'à 250°. Il communique au sujet de la solubilité qu'à 16° une partie de sel anhydre se dissout dans 22.3 parties d'eau. Comme il n'indique pas comment il a effectué les dosages de l'eau, comme il se peut qu'il a chauffé le sel à l'air dans une capsule ouverte, et enfin comme il ne fait pas mention de la méthode suivie pour déterminer la solubilité, il n'est pas impossible que le sel de baryum obtenu par ANDREASCH et celui que j'ai préparé soient identiques.

Le sel de sodium a été préparé aux dépens du sel de baryum que l'on a traité par l'acide sulfurique, l'acide lui-même mis en liberté était alors neutralisé par du carbonate de sodium. Ce sel est très soluble dans l'eau; la solution possède une réaction faiblement alcaline au tournesol. Par évaporation de la solution aqueuse, il se produit de fines aiguilles cristallines, réunies en petits groupes concentriques. Le sel renferme une demi-molécule d'eau qui s'élimine à 100° dans un petit tube de LIEBIG dans lequel on fait passer un courant d'air sec.

Dosage du sodium par évaporation du sel desséché à l'air avec de l'acide sulfurique:

Sel de sodium: 0.2372 gr.
Na_2SO_4 trouvé: 0.1500 gr., soit 20.51 % de Na.
Calculé pour $C_4H_6O_5SNa_2 + {}^1/_2\,H_2O$: Na = 20.83 %.

Dosage de l'eau:

Sel de sodium desséché à l'air: 7,3439 gr.
Après dessiccation à 100° dans un tube de LIEBIG jusqu'à poids constant: 6,9249 gr.
Perte en eau: 0,4190 gr., soit 5,71%.
Eau calculée pour $C_4H_6O_5SNa_2 + {}^1/_2\,H_2O$: 4.08%.

[1]) ANDREASCH. Mon., 8, p. 412.

Digitized by Google

Les deux dosages effectués montrent que le sel n'était pas complètement desséché.

Le sel d'argent neutre a été obtenu en neutralisant l'acide libre au moyen de carbonate d'argent délayé dans l'eau. Il cristallise de sa solution aqueuse en beaux cristaux tabulaires durs; je l'ai obtenu aussi quelques fois en petites aiguilles ou écailles par refroidissement rapide.

Dosage de l'argent:

Sel d'argent: 0,3678 gr.
AgCl trouvé: 0,2755 gr., soit 56,38% de Ag.
Calculé pour $C_4H_6O_5SAg_2$: Ag = 56,52%.

Pour obtenir le sel d'argent acide j'ai dû ajouter plus d'une molécule d'acide libre au sel neutre, environ deux molécules, afin d'éviter au cours de l'évaporation la formation de sel d'argent neutre. Si la dissolution est évaporée jusqu'à forte concentration le sel d'argent acide se dépose sous la forme de grandes plaques incolores. On débarrasse le sel de l'acide sulfonique adhérant, en le comprimant entre des feuilles de papier à filtrer et en le lavant avec un peu d'alcool absolu, dans lequel l'acide sulfonique est très soluble et le sel acide d'argent presqu' insoluble. Contrairement à ce qu'on observe pour le sel neutre, le sel acide résiste très bien à la lumière.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Sel d'argent: 0,2526 gr.
CO_2 trouvé: 0,1596 gr., soit C = 17,23%
H_2O trouvé: 0,0599 gr., soit H = 2,63%
Calculé pour $C_4H_7O_5SAg$: C = 17,45%; H = 2,57%.

Dosage de l'argent d'après la méthode de Volhard:

J'ai dissous 0.4166 gr. de sel acide d'argent dans de l'eau et étendu la solution à 100 c.c.; 25 c.c. de la solution ont été à deux reprises titrés au moyen d'une solution de sulfocyanate de potassium dont un c c. correspondait à 1,0239 m. gr. d'argent.

J'ai employé 39.90 c.c. et 39.85 c.c. correspondant à 0.040854 gr. d'argent, soit Ag = 39.23%.

Calculé pour $C_4H_7O_5SAg$: Ag = 39,24%.

Digitized by Google

Le dosage de l'argent par l'acide chlorhydrique par voie humide sous forme de chlorure d'argent a donné des résultats trop faibles.

Ethers. Pour préparer les différents éthers de l'acide sulfo-isobutyrique, il faut tenir compte des recherches de Krafft et Roos [1]) qui ont trouvé que les éthers des acides sulfoniques se laissent saponifier par l'alcool, ce qui régenère l'acide sulfonique libre.

Pour obtenir l'éther méthylique neutre $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_2OCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$ j'ai d'abord essayé l'action du sel neutre d'argent sur l'iodure de méthyle. A cet effet j'ai mis en contact le sel d'argent finement pulvérisé avec environ 2 molécules d'iodure de méthyle en solution benzénique, et enfermé le mélange dans un tube scellé. J'ai chauffé au bain d'eau à 100° pendant un jour, en ayant soin de retirer le tube de temps en temps pour détacher, en secouant vivement, l'iodure d'argent formé. Le produit de la réaction a été dilué avec du benzène et séparé de l'iodure d'argent que l'on lave avec du benzène. J'ai ensuite distillé le benzène dans le vide, et enfin rectifié le résidu dans le vide de la pompe à mercure. Il restait dans le ballon un peu de substance solide; et seulement après une cinquième reprise de distillation il ne restait plus de résidu.

J'ai réuni ce résidu solide de plusieurs préparations; par analyse j'ai constaté que ce produit avait la composition des éthers acides. On peut le faire cristalliser du benzène; il fond à 89°. Je n'ai guère pu recueillir en tout qu'un peu moins d'un gramme.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

Ether acide: 0,2073 gr.
CO_2 trouvé: 0,2534 gr., soit C = 33,34%.
H_2O trouvé: 0,1014 gr., soit H = 5,44%.
Calculé pour $C_5H_{10}O_5S$: C = 32,95%; H = 5,55%.

Le dosage a été effectué au moyen de chromate de plomb dans une grille à analyses ordinaire chauffée au gaz.

---

[1]) Krafft et Roos B.B. 26, p. 2823.

Digitized by Google

Le rendement en éther diméthylique est d'environ 80 % de la quantité théorique; cet éther est un liquide incolore, sirupeux, qui distille sous une pression de 1 à $^1/_2$ millim. à 82°—78° sans véritable ébullition; il présente une odeur caractéristique. Il se solidifie par refroidissement et fond alors à 4°, le thermomètre étant placé au milieu de la masse fondante.

J'ai adopté comme critérium de pureté, la constance du poids spécifique avant et après distillation.

Pour ces déterminations de densité, ainsi que pour celles que je signale plus loin, j'ai fait usage du picnomètre de Brühl [1]), en prenant la moyenne de 3 ou 5 déterminations faites à 20.0° C.

La densité a été rapportée à 4° et au vide au moyen de la formule:

$$d_4^{20} = \frac{m}{w}(Q-\lambda) + \lambda \text{ [2])}$$

dans laquelle m est le poids du corps, w celui de l'eau dans l'air à 20° (trouvé = 4.9361), Q la densité de l'eau à 20° (= 0,99827), et λ, la densité moyenne de l'air (= 0,00120).

Détermination de la densité:

1°. Poids du picnomètre avec l'éther diméthylique: 18,2965 gr.
Poids du picnomètre: 12,0728 gr.
Donc m = 6,2237 gr. et $d_4^{20} = 1,2584$.

2°. Après distillation.
Poids du picnomètre avec l'éther diméthylique: 18,2964 gr.
Poids du picnomètre: 12,0728 gr.
Donc m = 6,2236 et $d_4^{20} = 1,2584$.

Il résulte de ces déterminations que l'éther est pur.

J'ai fait avec cet éther des déterminations réfractométriques dans le réfractomètre de Pulfrich, à 20.0° avec la lumière du sodium.

[1]) Brühl. Ann., 203, p. 3.

[2]) Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, 8e Aufl., p. 62.

Digitized by Google

Pouvoir réfringent:

Trouvé: $i = 47° 18'$
D'où $n = 1.44481$.

Il résulte de ce pouvoir réfringent et de la densité que la constante de réfraction (réfraction moléculaire), calculée selon la formule de EYKMAN [1]):

$$C = \frac{n^2 - 1}{n + 0.4} V M,$$

dans laquelle V est le volume spécifique, donc $= \frac{1}{d}$, lorsque d représente le poids spécifique, M est le poids moléculaire et n l'indice de réfraction,

$$C = 91.814.$$

J'ai enfin fait une détermination de poids moléculaire d'après la méthode de BLEIER et COHN [2]) en mesurant la tension qu'une quantité pesée de substance produit dans un espace dans lequel on a déterminé la pression exercée par une molécule m.gr. d'une substance connue. Cette dernière pression est la constante de l'appareil à une température déterminée. On fait le vide dans l'appareil pour autant qu'il est nécessaire de transformer en vapeur la substance à la température voulue. Dans mes essais j'ai dû vider l'appareil au moyen de la pompe à mercure. La pression exercée par la substance est lue sur un manomètre différentiel rempli de vaséline liquide. Le poids moléculaire se calcule au moyen de la formule:

$$M = C \frac{q}{p}$$

dans laquelle p est la pression, q le poids de la substance et C la constante de l'appareil. La constante pour l'eau (c. a. d. la constante trouvée quand l'appareil est chauffé

---

[1]) EYKMAN. Rec., 14, p. 197.
[2]) BLEIER et COHN. Mon., 20, p. 909.

Digitized by Google

avec la vapeur de l'eau bouillante) a été déterminée au moyen de l'oxalate d'éthyle et du valérate d'isoamyle. La moyenne de cinq déterminations a fourni une constante de 871.

Détermination du poids moléculaire:

1°. Ether diméthylique = 0.0065 gr.
Différence de pression observée = 26.5 mm.
D'où M = 214.
2°. Ether diméthylique = 0.0041 gr.
Différence de pression observée = 17 mm.
D'où M = 210.
Calculé pour $C_6H_{12}O_5S$: M = 196.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

1°. Ether diméthylique: 0.2661 gr.
CO_2 trouvé: 0.3583 gr., d'où C = 36.72 %.
H_2O trouvé: 0.1461 gr., d'où H = 6.10 %.
2°. Ether diméthylique: 0.2609 gr.
CO_2 trouvé: 0.3501 gr., d'où C = 36.60 %.
H_2O trouvé: 0.1424 gr., d'où H = 6.06 %.
Calculé pour $C_6H_{12}O_5S$: C = 36.71 %; H = 6.18 %.

Ces combustions ont été exécutées au moyen de chromate de plomb dans une grille à analyses ordinaire chauffée au gaz.

Dosage du soufre:

1°. Ether diméthylique: 0.2676 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.3130 gr., d'où S = 16.04 %.
2°. Ether diméthylique: 0.3204 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.3732 gr., d'où S = 15.97 %.
Calculé pour $C_6H_{12}O_5S$: S = 16.32 %.

Ces dosages ont été effectués d'après la méthode de Carius, en présence de 2 gouttes de brome.

Propriétés de l'éther diméthylique. Il est intéressant de déterminer si comme dans les éthers sulfoniques aromatiques, l'éther est aussi saponifié par l'alcool. Dans ce but j'ai dissous 2 gr. d'éther diméthylique dans 25 c.c. d'alcool méthylique sec, et j'ai chauffé, dans un tube scellé, le mélange au bain-marie à 100° pendant 7½ heures. A l'ouverture du tube j'ai constaté une pression relativement forte, produite par un gaz combustible. Le

Digitized by Google

contenu du tube réagissait au rouge congo; je l'ai neutralisé, en chauffant, au moyen de carbonate de baryum délayé dans de l'alcool méthylique, j'ai filtré et évaporé le filtrat dans le vide. Afin de débarrasser l'éther-sel de baryum formé de l'éther diméthylique non décomposé, j'ai extrait deux fois au moyen d'éther bouillant. Le résidu comportait 2.17 gr., ce qui prouve que 85 % de l'éther diméthylique ont été décomposé.

Dosage du baryum:

Ether sel de baryum: 0.2084 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.0950 gr., soit Ba = 26.84 %.
Calculé pour $(C_5H_7O_5S)_2Ba$: Ba = 27.50 %.

Il est probable que l'éther sel de baryum contient encore un peu d'éther diméthylique, ce qui peut expliquer la teneur trop faible en baryum.

L'éther sulfonique est donc saponifié, à sa fonction éther, par l'alcool chaud.

J'ai ensuite étudié l'action de l'ammoniaque sur l'éther diméthylique. Comme éther d'un acide inorganique, il devrait se produire d'une part un sel d'ammonium, et d'autre part la fonction éther du groupe carboxyle pouvait se transformer en une fonction amide. J'ai dissous 5 gr. d'éther diméthylique dans 25 c.c. d'alcool amylique (bouillant à 130°) et fait passer dans la solution de l'ammoniaque gazeuse. Si l'on chauffe doucement, on constate qu'il se produit des cristaux, en même temps que l'on perçoit l'odeur de la méthylamine. Les cristaux se redissolvent quand on ajoute une nouvelle portion d'alcool amylique, en chauffant; par refroidissement les cristaux se reforment. J'ai lavé la masse cristalline avec de l'éther sec et je l'ai séché ensuite à l'étuve à 100°. Un dosage d'azote a montré que le produit formé était un éther-sel d'ammonium $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_3NH_4 \\ CO_2CH_3 \end{matrix}$.

Dosage de l'azote:

1°. Ether sel d'ammonium: 0.2877 gr.
Azote trouvé: 16.8 c.c., baromètre = 774 mm. et temp. = 20°
soit N = 6.81 %.

Digitized by Google

2°. Ether sel d'ammonium: 0.2993 gr.

Azote trouvé: 17.9 cc, baromètre = 774 mm., te np. = 20.5°, soit N = 6.95 %.

Calculé pour:

Amide sel d'ammonium $C_4H_{12}O_4SN_2$: N = 15.24 %.

Ether amidé $C_5H_{11}O_4SN$: N = 7.75 %.

Ether sel d'ammonium $C_5H_{13}O_5SN$: N = 7.05 %.

Les valeurs trouvées 6.81 % et 6.95 % correspondent au dernier composé.

Ether carboxyméthylique de l'acide sulfo-isobutyrique.

$(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_3H \\ CO_2CH_3 \end{matrix}$. Pour préparer l'éther acide éthérifié au côté carboxylique, on ne peut faire usage de la réaction précédente, et il semble tout indiqué de faire agir sur l'acide l'alcool et l'acide chlorhydrique. J'ai introduit du sel de sodium bien sec dans de l'alcool méthylique anhydre et j'ai fait passer de l'acide chlorhydrique à refus. J'ai ensuite séparé par filtration le chlorure de sodium formé; le filtrat est soumis dans le vide et chaud à un courant d'air, de manière à éliminer l'acide chlorhydrique, ce qui permet aussi de distiller la plus grande partie de l'alcool méthylique. Le résidu est neutralisé à chaud avec du carbonate de baryum délayé dans l'alcool méthylique, filtré et évaporé. Le rendement comporte 96 % de la théorie. Le produit est soluble dans l'alcool méthylique d'où il cristallise, après addition d'éther en fines aiguilles; on peut aussi le purifier par des cristallisations répétées.

Dosage du baryum:

Ether sel de baryum: 0.2504 gr.

$BaSO_4$ trouvé: 0.1161 gr., soit Ba = 27.30 %.

Calculé pour $(C_5H_9O_5S)_2Ba$: Ba = 27.50 %.

On peut préparer l'éther acide aux dépens du sel d'ammonium et du sel de baryum. Il suffit de faire passer de l'acide chlorhydrique dans la solution du sel dans le benzène et dans l'alcool méthylique absolu, de filtrer pour séparer le chlorure d'ammonium ou de baryum formé, d'évaporer le dissolvant; l'éther acide reste sous la forme d'un sirop

Digitized by Google

coloré qui desséché sur du pentoxyde de phosphore cristallise après quelque temps. Mais dès que l'on ouvre l'exsiccateur, le composé redevient fluide.

α. Méthylsulfonate de l'acide sulfo-isobutyrique $(CH_3)_2 = C<^{SO_3CH_3}_{CO_2H.}$ Il me resta à étudier la préparation de l'éther acide, éthérifié au groupement sulfonique. J'ai dans ce but traité le sel acide d'argent avec de l'iodure de méthyle en quantités équimoléculaires, en me servant de benzène comme dissolvant, dans un tube scellé pendant quelques heures au bain-marie à 100°. Après refroidissement j'ai trouvé l'éther acide cristallisé en masse brunâtre sur l'iodure d'argent. J'ai versé tout le contenu du tube dans un vase et j'ai extrait au moyen de benzène chaud. La solution benzénique de l'éther acide est ensuite évaporée, en chauffant doucement dans le vide. Par refroidissement l'éther cristallise en jolies petites concrétions, et à la suite de deux cristallisations le produit est complètement incolore. Il fond nettement à 90°. Le rendement est faible.

Comme le sel acide d'argent porte l'atome métallique au groupement sulfonique, c'est à dire au groupement à fonction acide fort, il en résulte que par la décomposition au moyen de l'iodure de méthyle, la fonction éther appartient au groupement sulfonique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

1°. Ether acide: 0.2437 gr.
CO_2 trouvé: 0.2948 gr., soit C = 32.99 %.
H_2O trouvé: 0.1207 gr., soit H = 5.50 %.
2°. Ether acide: 0.2318 gr.
CO_2 trouvé: 0.2812 gr., soit C = 33.08 %.
H_2O trouvé: 0.1180 gr., soit H = 5.66 %.
Calculé pour $C_5H_{10}O_5S$: C = 32.95 %, H = 5.55 %.

Ces dosages ont été effectués par la méthode de Dennstedt. Mes observations concordent assez bien avec celles de Schoorl[1]);

[1]) N. Schoorl. Werken van het genootschap ter bevordering der natuur-, genees- en heelkunde te Amsterdam, 2e Serie, Deel V, afl. 1, p. 66.

Digitized by Google

pour des corps qui renferment du soufre et du chlore, j'ai obtenu des résultats qui sont trop élevés, jusque près de 1 %.

Dosage du soufre, selon Carius.

Ether acide: 0.2109 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2709 gr., soit S = 17.61 %.
Calculé pour $C_5H_{10}O_5S$: S = 17.57 %.

Action du pentachlorure de phosphore sur le sulfo-isobutyrate de sodium. On a fait plusieurs recherches sur l'action du pentachlorure de phosphore sur les acides sulfocarboxyliques aliphatiques, et toujours on a obtenu des résultats divergents, qui ne conduisaient pas au dichlorure. Kämmerer et Carius [1]) ont cru avoir obtenu un dichlorure de l'acide sulfoacétique, et ils signalent que ce prétendu composé bout à 150° sans se décomposer. Cette assertion mise en rapport avec le fait que d'autres chimistes n'ont pas réussi à repréparer ce dichlorure, ne doit donc pas être considérée comme ayant une grande importance. Dans le cas de l'acide sulfoacétique et de l'acide sulfopropionique, on a obtenu avant tout un dichlorure chloré, et pour l'acide sulfobutyrique, l'action du pentachlorure de phosphore a consisté à détacher le groupement sulfonique, de sorte qu'il se produit de l'acide monochlorobutyrique.

Pour l'acide sulfo-isobutyrique la substitution d'hydrogène par du chlore a beaucoup moins d'occasion de se produire, car les atomes d'hydrogène mobiles de l'acide acétique sulfoné sont remplacés par des groupements méthyliques. Cependant il se produit une substitution plus ou moins importante, d'après la température à laquelle s'accomplit la réaction. Si l'on met au contact du sulfo-isobutyrate de sodium et du pentachlorure de phosphore, en ayant soin de bien agiter, il se produit une vive réaction avec dégagement de chaleur, pendant qu'il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique. Cette réaction montre que des atomes d'hydrogène se laissent substituer par du chlore. Si au contraire l'on évite toute augmentation de température en refroidissant convenable-

[1]) Kämmerer et Carius. Ann., 131, p. 153.

Digitized by Google

ment, il ne se produit aucun dégagement d'acide chlorhydrique.

Dichlorure de l'acide α. sulfo-isobutyrique, $(CH_3)_2 = C<^{SO_2Cl}_{COCl}$. La méthode, qui convient le mieux est la suivante; on pulvérise finement 40 gr. de sel de sodium que l'on desséche à 200°. On introduit le sel encore chaud dans un ballon d'un demi litre environ, muni d'un tube ascendant rôdé et d'un petit tube à chlorure de calcium, et on laisse ainsi refroidir. On ajoute ensuite 80 gr. de pentachlorure de phosphore, (donc 2 molécules de PCl_5 pour une molécule de sel sodique), en ayant soin d'introduire le réactif par portions de 10 gr. environ, et de secouer vivement après chaque introduction. Si le ballon devient chaud, et s'il se dégage par suite de l'acide chlorhydrique, on refroidit de suite au moyen d'eau froide, puis on secoue de nouveau jusqu' à ce que la réaction soit achevée; on introduit ensuite une nouvelle portion de pentachlorure de phosphore; à la 3e et à la 4e addition, la masse devient liquide.

On peut ainsi éviter presque complètement la formation de l'acide chlorhydrique. Quand la réaction est achevée on chauffe le ballon au bain marie vers 30°—40°; s'il ne se produit plus d'acide chlorhydrique quand on agite, on peut élever doucement la température jusque vers 80°. A la fin le pentachlorure est totalement utilisé et le produit de la réaction est constitué par une masse gélatineuse presqu' incolore; on doit en général chauffer pendant 3 jours pour arriver à ce résultat. Le résidu de l'opération est ensuite traité par une forte quantité d'éther de pétrole sec, et la solution du dichlorure est séparée du chlorure de sodium au moyen d'un entonnoir de Büchner; on lave enfin ce chlorure sodique au moyen d'éther de pétrole, à plusieurs reprises. On distille l'éther de pétrole dans le vide de la pompe à mercure, en maintenant le ballon distillatoire au bain-marie à 80°.

Une température plus élevée décompose le chlorure pas encore purifié. On distille le résidu, en général brun foncé

Digitized by Google

ou noir, dans le vide de la pompe à mercure. Le produit se présente, souvent dès la première distillation, sous la forme d'un liquide incolore, très réfringent, avec un rendement de $\pm 70\%$ de la théorie.

Cependant le produit n'est pas complètement purifié et il présente encore la réaction du phosphore; afin de l'obtenir tout à fait exempt de phosphore, j'ai suivi la méthode suivante à laquelle j'ai donné la préférence: le chlorure qui ne donne plus qu'une faible réaction du phosphore, est secoué avec de petits morceaux de glace; puis on sépare l'eau au moyen d'un entonnoir à décantation, et on sèche d'abord sur du sulfate de sodium et puis sur du pentoxyde de phosphore. Cette opération doit nécessairement se faire rapidement et il faut prendre soin que le chlorure soit presque complètement sec avant de le verser sur le pentoxyde de phosphore, car autrement le chlorure réagirait sur l'acide phosphorique formé, avec élévation de température et dégagement d'acide chlorhydrique. Dans ce cas les réactions du phosphore s'accentuent au lieu de diminuer. Enfin le chlorure est une dernière fois rectifié dans le vide, en opérant dans un petit ballon étiré et fermé à la lampe après l'introduction de la substance, le thermomètre y étant maintenu au moyen d'une bourre d'asbeste; le récipient est soudé au ballon distillatoire.

Le chlorure purifié distille à $1 - \frac{1}{2}$ m.m. de pression à environ 55°, sans ébullition véritable. C'est un liquide incolore, dont la vapeur, qui est nuisible aux muqueuses, rappelle à l'état très dilué un parfum de fleurs. J'ai adopté également ici, comme critérium de pureté la constance du poids spécifique avant et après distillation.

Détermination de la densité:

Température 20.0°.

1°. Poids du picnomètre avec le dichlorure: 19,3424 gr.
Poids du picnomètre: 12,0732 gr
Donc $m = 7,2692$ gr. et $d_4^{20} = 1,4696$.

2°. Après distillation:
Poids du picnomètre avec le dichlorure: 19,3423 gr.
Poids du picnomètre: 12,0732 gr.
Donc $m = 7,2691$ gr. et $d_4^{20} = 1,4696$.

Digitized by Google

J'en conclus que le dichlorure est pur.

Détermination du pouvoir réfringent: avec la lumière du sodium à 20.0°.

Trouvé: $i = 40° 4'$
D'où $n_D = 1,48770$.

La constante de réfraction est donc:

$C = 89,654$.

Point de fusion:

J'ai admis comme point de fusion, le point où la température s'élève dans le liquide un peu surfondu, quand on y introduit un petit cristal de substance solide. Ce point de fusion est —10°.

Détermination du poids moléculaire, d'après la méthode de Bleier et Cohn, en employant de l'eau comme liquide d'échauffement; $C = 871$.

1°. Dichlorure = 0,0069 gr.
Différence de pression observée; 29 m.m.
D'où $M = 207$.
2°. Dichlorure = 0,0074 gr.
Différence de pression observée; 31 m.m.
D'où $M = 208$.
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: $M = 205$.

Les dosages de carbone et d'hydrogène par combustion que je signale ci-après et plus loin ont été effectués dans un tube contenant de l'oxyde de cuivre et une spirale d'argent, chauffé dans une grille électrique pour l'analyse élémentaire, système Heraeus. Dans ces analyses de substances contenant du soufre et du chlore, il est bon de ne chauffer l'oxyde de cuivre qu'au rouge sombre, car autrement le soufre n'est pas suffisamment retenu.

La grille elle-même porte deux fours à résistance électrique, qui indépendamment l'un de l'autre peuvent être déplacés dans le sens horizontal, et qui se meuvent autour d'une petite gouttière en fer sur laquelle repose le tube à analyse. L'un des fours sert à chauffer l'oxyde de cuivre, l'autre à brûler la substance. Pour une tension de 110 Volts, on a besoin d'un courant de 9 ampères.

Digitized by Google

L'appareil ainsi conçu constitue une amélioration considérable dans la technique des combustions; l'échauffement est très regulier, très facile à règler à la suite du déplacement des fours; l'opération se fait dans des conditions très favorables de propreté, et ne présente pas l'inconvénient, si désagréable surtout en été, de la radiation des fourneaux à gas.

Dosages du carbone et de l'hydrogène:

1°. Dichlorure: 0.2136 gr.
CO_2 trouvé: 0.1842 gr., soit C = 23.52° 0
H_2O trouvé: 0.0547 gr., soit H = 2.85°/0.
2°. Dichlorure: 0.2066 gr.
CO_2 trouvé: 0.1778 gr., soit C = 23.47°/0
H_2O trouvé: 0.0543 gr., soit H = 2.92°/0.
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: C = 23.42°/0, H = 2.96°/0.

Dosage du soufre selon Carius:

1°. Dichlorure: 0.3403 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.3798 gr., soit S = 15,30°/0.
2°. Dichlorure: 0.2151 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2456 gr., soit S = 15.65°/0.
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: S = 15.61°/0.

Dosage du chlore:

J'ai introduit la quantité pesée de dichlorure dans un verre contenant de l'eau tenant en solution un petit fragment de potasse exempte de chlore. En chauffant doucement, on dissout le chlorure. Puis on précipite le chlore, d'après la méthode habituelle, au moyen de nitrate d'argent; on filtre et pèse le chlorure d'argent dans un creuset de Gooch.

1°. Dichlorure: 0.3513 gr.
AgCl trouvé: 0.4943 gr., soit Cl = 34.79°/0.
2°. Dichlorure: 0.3820 gr.
AgCl trouvé: 0.5358 gr., soit Cl = 34.68°/0
Calculé pour $C_4H_6O_3SCl_2$: Cl = 34.59°/0.

Sulfoanhydrido-carboxychlorure d'isobutyryle. $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_2 - O - SO_2 \\ COCl \quad ClOC \end{matrix} > C = (CH_3)_2$.

Au cours de l'une des préparations du dichlorure, dans

Digitized by Google

laquelle la température avait été maintenue très basse, j'ai obtenu au lieu du dichlorure un produit solide qui s'est montré constitué de l'anhydride du demichlorure de sulfo-isobutyryle. J'admets provisoirement que la liaison anhydridique se trouve entre les deux radicaux sulfoniques, tandis que les deux groupements carboxyle portent la fonction chlorure, parce que si l'on introduit ce corps dans de l'alcool méthylique, il se dégage vivement de l'acide chlorhydrique. Comme l'atome de chlore du groupement sulfonique n'est en général pas attaqué par l'alcool méthylique (voir p. 93), il en résulte que l'atome de chlore est probablement fixé au carboxyle. J'espère plus tard dans une communication ultérieure, revenir sur ce composé. La composition serait donc

$$(CH_3)_2 = \underset{\underset{COCl}{|}}{C} - SO_2 - O - SO_2 - \underset{\underset{COCl}{|}}{C} = (CH_3)_2.$$

J'ai donné la préférence à la méthode suivante de préparation: 20 gr. de sel de sodium sec sont secoués mécaniquement avec 60 c.c. d'éther de pétrole et 30 gr. de pentachlorure de phosphore (soit $1^1/_2$ mol. de PCl_5 sur 1 mol. de sel de sodium), à la température ordinaire pendant 14 heures. L'addition d'éther de pétrole a pour but d'éviter tout échauffement, à la suite duquel du dichlorure pouvait se produire. Le produit de la réaction est versé sur de la glace, ce qui amène la séparation d'une substance solide un peu colorée; cette substance est filtrée sur un entonnoir de Büchner et enfin pour la sécher comprimée entre des feuilles de papier à filtrer. Le rendement est 6,7 gr., soit 40°/₀ de la théorie. Le produit se laisse facilement cristalliser de l'éther de pétrole, dans lequel il se dissout peu à froid, un peu plus à chaud. La meilleure méthode consiste à le dissoudre dans l'éther de pétrole bouillant, et de refroidir ensuite par un mélange réfrigérant de glace et de sel. Le liquide-mère ne contient alors presque plus de substance, et le chlorure-anhydride s'obtient ainsi sous la forme de belles aiguilles blanches, fondant, à 61° et se décomposant à environ 120°.

Digitized by Google

Détermination du poids moléculaire:

Cette détermination a été effectuée par cryoscopie, dans du benzène exempt de thiophène.

Point de congélation du dissolvant: 3.09°.
Poids du dissolvant: 16.55 gr.
Poids de la substance: 0.2063 gr.
Point de congélation de la solution: 2.90°; abaissement: 0.19°.
2e ajoutage de substance: 0.2031 gr., substance totale: 0.4094 gr.
Point de congélation de la 2e solution: 2.72°; abaissement: 0.37°.
3e ajoutage de substance: 0.2731 gr., substance totale: 0.6825 gr.
Point de congélation de la 3e solution: 2.51°; abaissement: 0.58°.

Ces trois déterminations permettent de calculer le poids moléculaire d'après la formule:

$$M = \frac{100\ S\ .\ K}{D\ .\ L}$$

dans laquelle M est le poids moléculaire de la substance dissoute, S le poids en gr. de substance dissoute, L l'abaissement observé du point de congélation, et K la constante du dissolvant, soit ici 50.

Trouvé pour les 3 solutions: $M_1 = 328$, $M_2 = 334$, $M_3 = 356$.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: $M = 355$.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

1°. Chlorure anhydride: 0.2203 gr.
CO_2 trouvé: 0.2188 gr., soit $C = 27.09\ \%$.
H_2O trouvé: 0.0703 gr., soit $H = 3.56\ \%$.
2°. Chlorure anhydride: 0.2119 gr.
CO_2 trouvé: 0.2095 gr., soit $C = 26.96\ \%$.
H_2O trouvé: 0.0702 gr., soit $H = 3.68\ \%$.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: $C = 27.04\ \%$, $H = 3.41\ \%$.

Ces combustions ont été faites dans une grille électrique pour l'analyse élementaire, au moyen d'oxyde de cuivre et d'une spirale d'argent.

Dosage du soufre d'après Carius:

Chlorure anhydride: 0.2205 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2861 gr., soit $S = 17.79\ \%$.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: $S = 18.03\ \%$.

Digitized by Google

Dosage du chlore:

1°. Chlorure anhydride: 0.1958 gr.
AgCl trouvé: 0.1579 gr., soit Cl = 19.94 %.
2°. Chlorure anhydride: 0.1954 gr.
AgCl trouvé: 0.1577 gr., soit Cl = 19.97 %.
Calculé pour $C_8H_{12}O_7S_2Cl_2$: Cl = 19.97 %

α. Sulfochlorure d'isobutyrate de méthyle, $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_2Cl \\ CO_2CH_3 \end{matrix}$. Comme il était possible d'obtenir le dichlorure à l'état pur, j'ai étudié l'action de l'eau et de l'alcool sur ce composé, et je commence par examiner l'action de l'alcool méthylique.

On pouvait s'attendre à obtenir un éther diméthylique ou bien un éther acide; il n'en fut pas ainsi. Si l'on fait agir de l'alcool méthylique absolu sur le dichlorure dans des proportions telles qu'il puisse se former de l'éther diméthylique, il se produit, même en tubes scellés à 100°, un composé chloré, paraissant être le chlorure éther. Comme on sait que les chlorures des acides gras se transforment très facilement en éthers par l'action de l'alcool, il n'y a pas de doute que la fonction chlorure acide se maintienne au groupement sulfonique, et que la fonction éther se place au groupement carboxyle.

La réaction a été effectuée comme suit: 20 gr. de dichlorure sont introduits dans un tube scellé avec 6 gr. d'alcool méthylique absolu (donc deux molécules d'alcool méthylique pour une molécule de dichlorure), en ayant soin, en maintenant l'alcool dans un petit tube ouvert, que les liquides ne se mélangent pas avant que le tube ne soit scellé. Aussitôt que se fait le mélange, il se produit un dégagement de chaleur; puis on chauffe le tube pendant cinq heures au bain d'eau bouillante. A l'ouverture du tube, il se dégage un torrent d'acide chlorhydrique. Le contenu du tube est introduit, au moyen d'éther dans un petit ballon distillatoire, et puis l'éther et l'alcool méthylique sont distillés dans le vide, et le résidu rectifié dans le vide de la pompe à mercure. Le produit passant à la première

Digitized by Google

distillation est trouble; mais en plaçant un 2e récipient à la suite du premier, et en plaçant le 2e récipient dans un mélange de glace et de sel, on parvient à obtenir dans le premier un distillat limpide.

J'ai distillé encore une fois, et alors j'ai constaté, en me basant sur la constance du poids spécifique, que le produit était pur.

Détermination du poids spécifique:

Température 20.0°.

1°. Pycnomètre avec le chlorure éther: 18.7190 gr.
Pycnomètre: 12.0731 gr.
Donc m = 6.6459 gr.
et $d_4^{20} = 1.3437$.

Après distillation.

2°. Picnomètre avec le chlorure éther: 18.7188 gr.
Picnomètre: 12.0731 gr.
Donc m = 6.6457 gr.
et $d_4^{20} = 1.3436$.

Il en résulte que le chlorure éther est pur.

Détermination du pouvoir réfringent: à 20.0° à la lumière du sodium

Trouvé: i = 43° 40'
D'où $n_D = 1.46658$
La constante de réfraction est donc: C = 92.000.

Le point de fusion a été déterminé aussi cette fois comme point de solidification de la substance en surfusion dans laquelle on introduit un cristal; il est 21.5°. Ce n'est qu'au moyen de la substance maintenue longtemps en surfusion qu'il a été possible de déterminer le poids spécifique et le pouvoir réfringent à la température de 20°.

Le produit pur distille à environ 60° sous une pression de $1\frac{1}{2}$ m.m. mais sans bouillir; c'est un liquide incolore, à odeur pénétrante, attaquant les muqueuses.

Détermination du poids moléculaire suivant Bleier et Cohn.

1°. Chlorure éther: 0073 gr.
Différence de pression observée: 32 m.m.
D'où M = 198.7.

Digitized by Google

2°. Chlorure éther: 0.0079 gr.
Différence de pression observée: 33.5 m.m.
D'où M = 205.4
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: M = 200.5.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

1°. Chlorure éther: 0.2468 gr.
CO_2 trouvé: 0.2706 gr., soit C = 29.90 %
H_2O trouvé: 0.0996 gr., soit H = 4.48 %
2°. Chlorure éther: 0.2439 gr.
CO_2 trouvé: 0,2678 gr., soit C = 29.95 %
H_2O trouvé: 0.0992 gr., soit H = 4.52 %
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: C = 29.92 %, H = 4.53 %.

Les combustions ont été effectuées avec de l'oxyde de cuivre et une spirale d'argent, dans une grille à analyse élémentaire électrique.

Dosage du soufre d'après Carius:

1°. Chlorure éther: 0.2132 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2454 gr., soit S = 15.78 %
2°. Chlorure éther: 0.2457 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.2893 gr., soit S = 16.14 %
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: S = 15.96 %.

Dosage du chlore:

Chlorure éther: 0.2813 gr.
Ag Cl trouvé: 0.2030 gr., soit Cl = 17.84 %
Calculé pour $C_5H_9O_4SCl$: Cl = 17.68 %.

Puisque par l'action de l'alcool méthylique, le dichlorure ne se transforme qu'en chlorure éther, il était intéressant de chercher à remplacer aussi l'atome de chlore du chlorure éther par le groupement méthoxyle.

Dans ce but j'ai traité le chlorure éther par une solution de méthylate de sodium dans l'alcool; à la température ordinaire il ne se produit qu'une faible réaction, et il est impossible de démontrer la formation de l'éther diméthylique. A une température un peu plus élevée la réaction est beaucoup plus intense et l'alcool lui-même se met à bouillir; mais encore une fois on ne pût reconnaître la présence de l'éther diméthylique. L'étude plus approfondie de la réaction permit de trouver une quantité considérable d'éther acide

Digitized by Google

que l'on peut isoler sous forme d'éther sel de baryum. En traitant le chlorure de sodium formé et l'éther sel de sodium par l'alcool méthylique, et saturant ce dernier d'acide chlorhydrique, on peut séparer par filtration le chlorure de sodium. On élimine enfin, par un courant d'air et en chauffant, l'acide chlorhydrique et enfin on neutralise au moyen de carbonate de baryum délayé dans l'alcool méthylique, en chauffant; on filtre et on évapore la solution dans le vide jusqu'à sec.

Le dosage du baryum de la substance solide a donné le résultat suivant:

Ether sel de baryum: 0.2704 gr.
$BaSO_4$ trouvé: 0.1253 gr., soit Ba = 27.28 %
Calculé pour Ba $(C_5H_9O_5S)_2$: Ba = 27.50 %.

α. Sulfochlorure de l'acide isobutyrique $(CH_3)_2 = C < \begin{matrix} SO_2Cl \\ COOH \end{matrix}$. Maintenant que nous avons étudié l'action de l'alcool, nous allons examiner comment l'eau se comporte sur le dichlorure. D'une manière dépendante des circonstances, on remplace ainsi un ou deux atomes de chlore par un groupement hydroxylique, ce qui donne naissance à l'α. sulfochlorure de l'acide isobutyrique ou à l'acide sulfo-isobutyrique. Si l'on abandonne le dichlorure dans une petite bouteille, entre le goulot et le bouchon de laquelle on introduit un ruban de papier de manière à permettre la pénétration de l'humidité atmosphérique, on constate qu'il se dépose sur les parois une masse cristalline au bout de 2 semaines. Si l'air n'est pas trop humide et la température pas trop élevée, la substance déposée est constituée, ainsi que le démontre l'analyse qui suit par le demi-chlorure; si par contre le dichlorure est secoué avec une goutte d'eau ou bien si l'atmosphère est très humide et chaude, il se produit de l'acide sulfonique. (Voir p. 74).

En tenant compte de la forte liaison de l'atome de chlore de la fonction chlorure de sulfonyle, on peut facile-

Digitized by Google

ment admettre que l'atome de chlore se trouve fixé au groupement sulfonique.

Le demi-chlorure a été extrait du dichlorure et déposé sous un exsiccateur sur une assiette poreuse, afin d'éliminer le dichlorure adhérant. Ce demi-chlorure fond à 134° en se décomposant.

Dosage du carbone et de l'hydrogène:

Demi-chlorure: 0.2393 gr.
CO_2 trouvé: 0.2281 gr., soit C = 26.00 %
H_2O trouvé: 0.0821 gr., soit H = 3.81 %
Calculé pour $C_4H_7O_4SCl$: C = 25.73 %, H = 3.79 %.

La combustion a été effectnée au moyen d'oxyde de cuivre et d'une spirale d'argent dans une grille èlectrique à analyse élémentaire.

Dosage du chlore:

Demi-chlorure: 0.2262 gr.
Ag Cl trouvé: 0.1753 gr., soit Cl = 19.16 %
Calculé pour $C_4H_7O_4SCl$: Cl = 19.00 %.

Discussion des résultats obtenus.

En premier lieu je désire examiner le mode de formation aux dépens des anhydrides d'acides gras et d'acide sulfurique concentré, que j'ai employé comme mode de préparation. Je rappellerai ici que Franchimont [1]) a découvert ce mode si intéressant de formation, en acétylant la cellulose au moyen d'anhydride acétique et d'acide sulfurique; voulant chercher les produits accessoires, il a évaporé dans ce but jusqu'à un petit volume le liquide aqueux, duquel la cellulose acétylée, dissoute dans l'anhydride acétique en mélange avec l'acide sulfurique, a été précipitée. Il a ajouté enfin de l'acétate de baryum pour éliminer l'acide sulfurique. A son grand étonnement il ne se produisit pas de sulfate de baryum, mais en évaporant plus loin, il a constaté qu'il cristallisait de petites écailles d'un sel de baryum. Ce

[1]) Franchimont. Versl. en Meded. Kon. Akad. Wetensch., 1881.

Digitized by Google

sel de baryum a montré les caractères du sulfo-acétate de baryum de Melsens. On ne sait pas encore au juste comment cette réaction s'accomplit. Franchimont pense que le premier produit est de l'acide mono- ou diacétylsulfurique, tandis que la formation de l'acide sulfo-acétique doit être placé sur le compte de l'élévation de la température. J'admets également cette hypothèse si du moins l'on considère comme produit intermédiaire l'acide diacétylsulfurique qui se produit aux dépens de l'acide monoacétylsulfurique formé en premier lieu.

On peut d'après moi admettre la conception suivante de l'ensemble du mode de formation:

Comme produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'anhydride de l'acide gras, on a l'acide diacylsulfurique, formé aux dépens de l'acide monoacylsulfurique, produit en premier lieu. Si cet acide diacylsulfurique est chauffé, il se fait une transposition intramoléculaire, et on obtient un acide acylsulfoné. En présence de l'eau, ce dernier composé se dédouble en acide sulfoné et acide gras.

Les formules sont donc:

$$(CH_3-CO)_2O + H_2SO_4 = CH_3-CO.OSO_2.OH + CH_3CO_2H$$

$$(CH_3-CO)_2O + HO.SO_2.O.CO.CH_3$$
$$= CH_3-CO.O.SO_2.O.CO-CH_3 + CH_3.CO_2H.$$

En chauffant on a:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.O.SO_2.O.CO \end{array} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.O.SO_2 \end{array} \Big/ \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Et en traitant par l'eau:

$$CH_3-CO.O.SO_2.CH_2.CO_2H + H_2O$$
$$= CH_3.CO_2H + HO.SO_2.CH_2.CO_2H.$$

La transformation de l'acide diacylsulfurique en acide acylsulfoné ne constitue pas un cas isolé. Kämmerer et Carius [1]) ont en effet obtenu de l'acide sulfoacétique en

[1]) Kämmerer et Carius. Ann., 131, p. 6; 153.

Digitized by Google

traitant à chaud deux molécules de chlorure d'acétyle par une molécule de sulfate d'argent. Avec ces chimistes on peut admettre l'acide diacétylsulfurique comme produit intermédiaire qui par la chaleur peut se transformer en acide acétylsulfoacétique. Kämmerer et Carius ont, en traitant le produit de la réaction par de l'eau, obtenu de l'acide sulfoacétique et de l'acide acétique; une réaction analogue se produisit avec le chlorure de benzoyle et le sulfate d'argent. On trouve un cas du même genre dans la formation de l'acide m.sulfobenzoïque aux dépens du chlorure de benzoyle et de l'acide sulfurique [1]). Dans ce cas, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance et il se dépose de l'acide benzoïque dès que le produit de la réaction est introduit dans de l'eau; l'acide m.sulfobenzoïque reste en dissolution. Il faut donc bien aussi dans ce cas considérer l'acide dibenzoylsulfurique comme produit intermédiaire. Franchimont pense que l'hypothèse d'Oppenheim d'après laquelle il se produirait de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétylsulfurique aux dépens du chlorure d'acétyle sur l'acide sulfurique, n'est pas exacte. En effet il a fait agir du chlorure d'acétyle sur l'acide sulfurique dans des proportions différentes, il a chauffé à 100° et puis fait passer un courant d'air sec pour éliminer l'acide chlorhydrique. Le résidu a été introduit dans de l'eau, et la solution a servi au dosage de l'acide sulfurique. Il a trouvé beaucoup moins d'acide sulfurique qu'il n'en fallait s'il ne s'était formé que l'acide acétylsulfurique. Il en résulte qu'il se produit probablement une transformation en acide sulfoacétique. Enfin je signalerai la décomposition du phénolsulfate de potassium par la chaleur. On voit donc qu'un dérivé de l'acide sulfurique peut facilement se transformer en un acide sulfonique.

Pour ce qui concerne la transposition de l'acide diacylsulfurique en acide acylsulfoné, on doit de suite se demander si l'hypothèse de l'acide diacylsulfurique, qui en

---

[1]) Oppenheim. Ber., 3, p. 736.

Digitized by Google

réalité n'a pas été isolé, est nécessaire pour expliquer la formation de l'acide sulfoné, et si on ne peut pas se contenter d'admettre un acide monoacylsulfurique qui peut se transformer en un acide acylsulfoné. Dans l'essai (p. 73) exécuté de manière à ce que l'on puisse prévoir la seule formation de l'acide mono-isobutyrylsulfurique, il ne s'était pas formé d'acide sulfo-isobutyrique, ce qui permettrait de conclure: d'abord que l'anhydride est complètement transformé en acide mono-isobutyrylsulfurique, en 2e lieu que pour la formation de l'acide sulfonique, il faut l'acide diacylsulfurique. Ainsi on expliquerait en même temps, pourquoi il faut une seule molécule d'acide sulfurique pour deux molécules d'anhydride, puisque seulement dans ce dernier cas, il peut se produire l'acide diacylsulfurique. L'action de l'acide sulfurique sur le chlorure d'isobutyryle est en complète correspondance avec cette hypothèse.

On comprend aussi, par cette transposition intramoléculaire, la formation d'acides sulfoniques par l'action de l'acide chlorosulfonique sur les acides organiques, mieux que par l'ancienne hypothèse, par laquelle l'acide chlorosulfonique agirait sur les acides gras par double décomposition avec l'atome d'hydrogène α de l'acide.

On pourrait aussi croire que l'atome de chlore de l'acide chlorosulfonique se combine à l'hydrogène du carboxyle, de manière à former un anhydride mixte, aux dépens d'un chlorure et d'un acide, avec transposition intramoléculaire subséquente du restant de la molécule de l'acide sulfurique mais on ne peut admettre la chose lorsque, ainsi qu'il résulte des expériences précédentes, il faut un acide diacylsulfurique pour obtenir l'acide sulfonique.

Il me semble probable que la réaction commence par une double décomposition, de sorte qu'il se forme comme premiers produits un chlorure d'acide et de l'acide sulfurique, d'après:

$$CH_3CO_2H + ClSO_3H = CH_3COCl + H_2SO_4.$$

La réaction ultérieure revient dans ce cas à l'action de

Digitized by Google

l'acide sulfurique sur les chlorures d'acides, que nous avons déjà étudiée.

Quoique cette hypothèse paraisse bizarre au premier abord, on ne doit pas cependant la considérer comme tout-à-fait imaginaire, ainsi qu'il résulte d'un brevet français [1]).

Pour préparer des anhydrides ou des chlorures d'acides organiques, la Badische Anilin und Sodafabrik prescrit de faire agir des chlorosulfonates sur les acides organiques ou sur leurs sels. Si par exemple une molécule de chlorosulfonate de sodium agit sur deux molécules d'acétate de sodium ou d'acide acétique glacial, il distille, quand on chauffe, de l'anhydride acétique. Quand on emploie un plus grand excès de chlorosulfonate de sodium, il distille du chlorure d'acétyle. Dans le dernier cas, on obtient probablement le premier produit de la réaction savoir le chlorure, tandis que dans le premier cas, l'anhydride se forme aux dépens de ce chlorure et de l'acide ou de son sel.

Ethers. Pour ce qui concerne l'éthérification de l'acide sulfo-isobutyrique, on constate que cette réaction se produit dans son ensemble presque comme pour l'acide m-sulfobenzoïque [2]). Ici aussi la formation de l'éther est en grande partie régie par la propriété des éthers sulfoniques de se laisser saponifier par l'alcool. Dans la préparation de l'éther diméthylique aux dépens du sel neutre d'argent avec l'iodure de méthyle, on obtient comme produit accessoire l'éther acide, qui aussi se produit par le même procédé aux dépens du sel acide d'argent, et qui peut aussi se former aux dépens de l'éther diméthylique que l'on abandonne pendant quelques mois dans une fiole mal bouchée. L'humidité de l'atmosphère suffit alors pour provoquer la saponification au groupement carboné.

L'éther sulfoné isomère a été obtenu, ainsi que l'on pouvait l'attendre, en chauffant l'éther diméthylique avec

---

[1]) Brevet français 328120 du 27 Oct. 1902. Badische Anilin-und Soda Fabrik; d'après: Chem. Zeit, 28, p. 327.

[2]) Wegscheider et Furcht. Mon., 23, p. 1093.

Digitized by Google

de l'alcool méthylique sec. Ici donc le groupement carboxylique est resté éthérifié.

L'éther diméthylique donne avec du gaz ammoniac sec de la méthylamine et l'éther sel d'ammonium, dans lequel donc aussi le groupement carboxylique porte le groupement méthylique, puisque les éthers des acides inorganiques donnent avec l'ammoniaque, des sels ammoniacaux et des amines.

Enfin je désire fixer l'attention sur le fait que l'éther acide contenant le groupement sulfonique à l'état libre est très hygroscopique, tandis que l'éther acide isomère ne possède pas cette propriété. Il faut en outre dans l'étude de la constitution des éthers acides songer à la possibilité que dans certaines circonstances il peut se produire des transpositions intramoléculaires.

Chlorures.

Dans l'action du pentachlorure de phosphore sur le sulfo-isobutyrate de sodium il se forme trois substances; à température basse, et lorsqu'au moyen d'un dissolvant on peut éviter toute augmentation de température, il se forme du chlorure-anhydride; à une température un peu plus élevée encore, il se dégage une forte quantité d'acide chlorhydrique, ce qui indique la production d'un dichlorure chloré. Dans cette dernière réaction, il se produit une quantité assez importante de chlorure-anhydride, ce qui doit être attribué à un manque de pentachlorure de phosphore, employé d'ailleurs à la chloruration du dichlorure lui-même. L'action de l'alcool méthylique sur le dichlorure montre que l'atome de chlore du groupement sulfonique n'est pas attaqué, même à 100°, ou d'une manière insignifiante, tandis que l'atome de chlore du carbonyle est déjà remplacé à la température ordinaire. L'atome de chlore du groupement sulfonique est aussi beaucoup plus stable que celui du carboxyle vis à vis de l'humidité atmosphérique, ce qui provoque la formation du chlorure acide.

Si l'action de l'alcool méthylique sur le groupement

Digitized by Google

sulfonique chloré est rendue plus efficace par l'emploi de méthylate de sodium, il se produit alors le groupement sulfonique libre. Le chlorure éther devient alors éther acide.

Points de fusion.

On a. trouvé pour les points de fusion les chiffres suivants:

$(CH_3)_2$ ‖ CSO_2OCH_3 | $COOCH_3$	$(CH_3)_2$ ‖ CSO_2Cl | $COCl$	$(CH_3)_2$ ‖ CSO_2Cl | $COOCH_3$	$(CH_3)_2$ ‖ CSO_2OCH_3 | $COOH$	$(CH_3)_2$ ‖ CSO_2Cl | $COOH$
point de fusion : 4°	—10°	21°.5	90°	134°
Ether diméthylique.	Dichlorure.	Sulfochlorure de l'éther méthylique.	Méthylsulfonate acide.	Sulfochlorure acide.

Un examen superficiel pourrait faire supposer que le point de fusion du sulfochlorure éther (21°.5) doit se trouver entre celui de l'éther diméthylique (4°) et celui du dichlorure (—10°); l'expérience a prouvé le contraire. Si l'on examine la chose de plus près, on arrive à une autre constatation. D'abord il faut noter que le point de fusion du sulfochlorure acide (134°) est plus élevé que celui du méthylsulfonate acide (90°), et on peut donc s'attendre à ce que le point de fusion du sulfochlorure éther soit plus élevé que celui de l'éther diméthylique. Il en résulte que le remplacement au groupement sulfonique, d'un groupement méthoxyle par un atome de chlore a comme conséquence l'élévation du point de fusion. Cela se produit souvent chez les acides sulfoniques aromatiques, par exemple:

le p. chlorbenzènesulfonate de méthyle fond à 50°.5, le chlorure à 53°,
le p. bromobenzènesulfonate de méthyle fond à 60°, le chlorure à 75°.

Si maintenant nous faisons les mêmes constatations pour le remplacement du méthoxyle au carboxyle par un atome de chlore, nous voyons que le point de fusion est abaissé; par exemple:

le palmitate de méthyle fond à 28°, le chlorure à 12°
le stéarate de méthyle fond à 38°, le chlorure à 23°
le lignocérate de méthyle fond à 56°, le chlorure à 49°.

Il faut donc en conclure que vraisemblablement le

Digitized by Google

dichlorure aura un point de fusion plus bas que le sulfochlorure éther, ce qui est le cas.

D'ailleurs les points de fusion suivent les règles connues que chez les acides organiques, les éthers méthyliques, ainsi que les chlorures ont un point de fusion plus bas que les acides eux-mêmes.

La constante de réfraction suit le même ordre que le point de fusion; en effet C = 91.814 pour l'éther diméthylique, C = 89.654 pour le dichlorure, C = 92.000 pour le sulfochlorure éther. Le sulfochlorure éther a donc la constante la plus élevée.

J'ai l'intention de poursuivre ces recherches dans diverses directions, et je me réserve ce sujet pour quelque temps encore.

Juillet 1904.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Leyde.

Digitized by Google

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires.

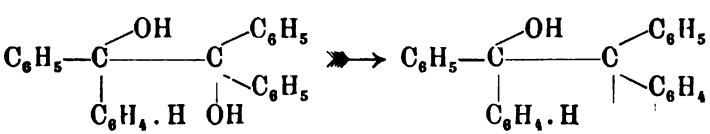
(*Troisième Mémoire*),

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

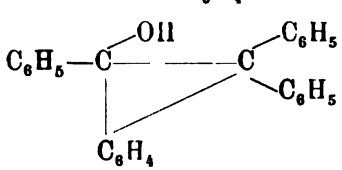
Transposition atomique intramoléculaire chez les benzopinacones [1])

Par suite des résultats obtenus dans mes recherches précédentes [2]), j'ai exprimé dans un autre mémoire mes doutes quant à la justesse d'un exposé théorique de M. NEF sur la transition de la benzopinacone en benzopinacoline. M. NEF [3]) tâche d'expliquer cette transformation par l'admission de produits intermédiaires. Si nous énonçons l'exposé qu'il donne, nous aurons les formules suivantes.

La benzopinacone se scinde en eau et en hydrocarbure non saturé:



puis par addition on a:



---

[1]) Voir: Verslagen Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1904, pag. 253.

[2]) Ce Rec. **21**, p. 35.

[3]) Ann. de LIEBIG **318**, p. 37.

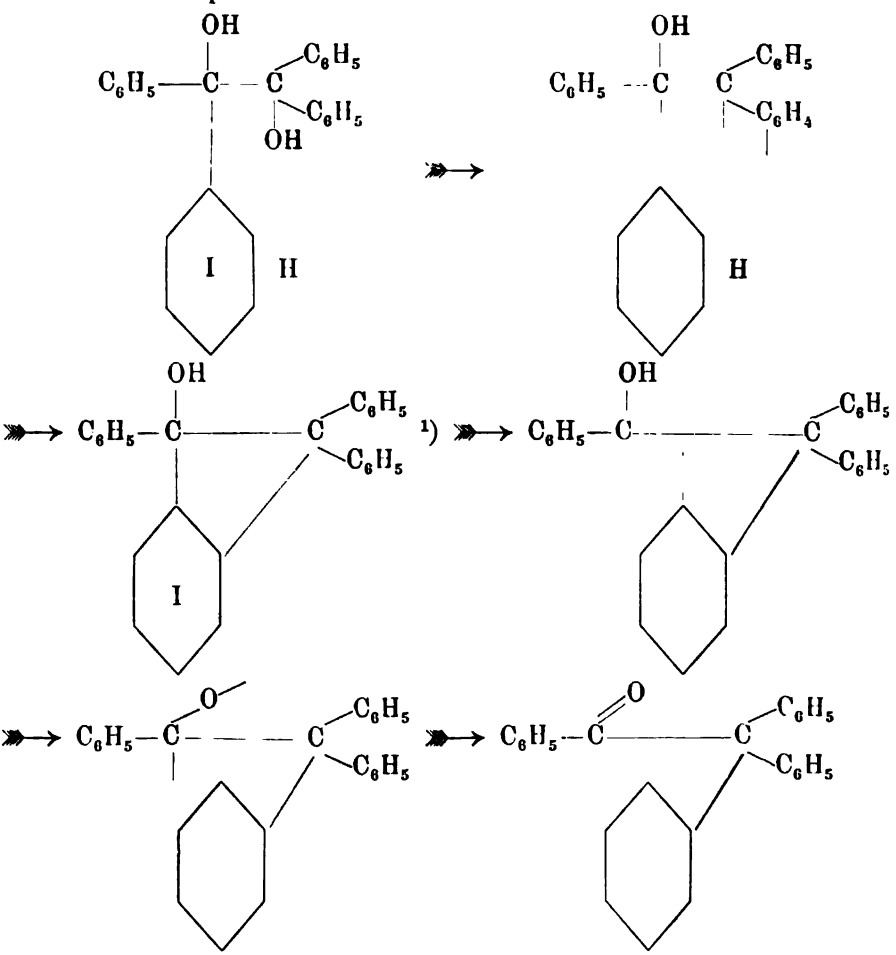
Digitized by Google

puis par dissociation: $C_6H_5-C(OH)-C(C_6H_4)=(C_6H_5)_2$

et par addition: $C_6H_5-C(O)-C(C_6H_5)=(C_6H_5)_2$

enfin se forme le produit final $C_6H_5-C(=O)-C(C_6H_5)_3$.

Voici les formules de constitution, dans lesquelles ces formules peuvent être transférées:

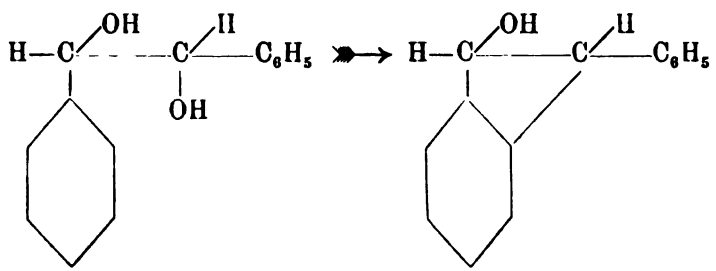


[1]) M. Nef n'indique pas quel atome d'hydrogène passe du noyau I

Digitized by Google

De cet exposé il résulte très-clairement qu'avant et après la transformation le noyau I est lié à différents atomes de carbone. Si nous appliquons cet exposé aux dérivés de la benzopinacone, le groupe ou l'atome du noyau I prend une autre position dans la benzopinacone que dans la benzopinacoline qui s'est formée de la benzopinacone.

Il y a quelque temps [1]), en traitant de la transition de l'hydrobenzoïne en diphénylacétaldéhyde, j'ai indiqué la possibilité de l'existence d'un pareil produit intermédiaire:



mais en même temps j'ai démontré expérimentalement l'inexactitude d'une telle supposition. Dans une note, ajoutée à mon travail pendant la correction, j'ai déjà démontré en ce temps là, qu'en vue des résultats que j'ai obtenus, l'exposé de M. Nef n'est pas admissible. Il me parut cependant assez important d'étendre mes recherches aussi sur un dérivé de la benzopinacone, et de vérifier ainsi avec exactitude, si l'explication théorique de M. Nef est admissible ou non.

Pour effectuer ces recherches, j'ai pris la 44'4''4''' tétrachlorobenzopinacone [2]), obtenue par réduction de la 44' dichlorobenzophénone:

---

au groupe C_6H_4; l'atome d'hydrogène en position ortho fut choisi arbitrairement.

[1]) Ce Rec. **21**, p. 30.

[2]) Voir pour la preuve de la position para des deux atomes de chlore: ce Rec. **21**, p. 10.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4 \\ Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO + CO<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.Cl \\ C_6H_4.Cl \end{matrix} \rightsquigarrow$$

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4 \\ Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>COH-COH<\!\!\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}$$

Ici les quatre atomes de chlore se trouvent donc en position para.

En chauffant avec du chlorure d'acétyle la tétrachlorobenzopinacone se transforme en tétrachlorobenzopinacoline:

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4.Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>COH-COH>\!\!\begin{matrix} C_6H_4.Cl.4 \\ C_6H_4.Cl.4 \end{matrix}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4.Cl.C_6H_4 \\ ?.Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C-C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ C_6H_4.Cl.4 \end{matrix}$$

Par ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique elle se dédouble en trichlorotriphénylméthane et en acide parachlorobenzoïque:

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4\ Cl.C_6H_4 \\ ?.Cl.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C-C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ C_6H_4.Cl.4 \end{matrix}$$

$$\downarrow (+\ KOH)$$

$$\begin{matrix} 4.Cl.C_6H_4 \\ 4.Cl.C_6H_4 \\ ?.Cl\ \ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH + C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ C_6H_4.Cl.4. \\ OK \end{matrix}$$

Ce trichlorotriphénylméthane, dans lequel la place d'un atome de chlore n'a donc pas été déterminée, se montra identique à un 4 4′ 4″ trichlorotriphénylméthane, obtenu du 4 4′ 4″ triaminotriphénylméthane (p. leucaniline):

$$(4.NO_2.C_6H_4)_3CH \rightsquigarrow (4.NH_2.C_6H_4)_3CH \rightsquigarrow (4.Cl.C_6H_4)_3CH.$$

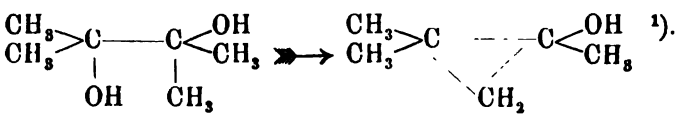
L'identité de ces deux produits résulte des observations suivantes. Les deux produits ont le même point de fusion; après les avoir mêlés j'ai trouvé que le point de fusion était resté le même. L'examen cristallographique par M. Jaeger confirma l'identité complète des produits.

Digitized by Google

Par suite les atomes de chlore dans le trichlorotriphénylméthane, obtenu par décomposition de la tétrachlorobenzopinacoline, et de même dans celle-ci, se trouvent en position para. De ce résultat ressort qu'avant et après la transformation le noyau I est lié par le même atome de carbone; en acceptant l'exposé de M. Nef, nos conclusions seraient contraires aux résultats expérimentaux. Donc, l'exposé que M. Nef donne de cette transposition atomique intramoléculaire n'est pas exact.

Les explications, données pour la transition des α-glycols en aldéhydes, se classent en deux rubriques:

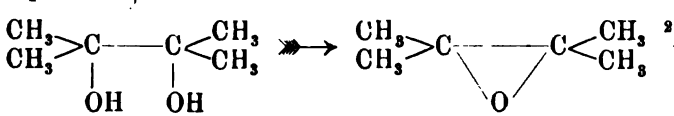
I. La formation d'eau a lieu de la sorte, que le groupe OH s'unit à un atome de H, attaché à un atome de carbone, par exemple:



[1]).

L'exposé de M. Nef dans le cas de la benzopinacoline se réduit à la fin à cette même déhydratation. Le but de cet exposé est de supprimer l'admission d'une transposition atomique intramoléculaire et d'accepter au lieu de cette transposition, des réactions soi-disant normales.

II. L'enlèvement d'eau se fait à tel point, que le groupe OH se lie avec l'atome de H du second groupe OH, par exemple:

1. 

[2]).

2. M. Nef écrit [3]): Es ist jetzt volkommen klar, dass

---

[1]) Couturier. Ann. chim. phys. [6] **26**, p. 434. — Erlenmeyer. Ber. **14**, p. 322. Note. — Zelinsky et Zelikow. Ber. **34**, p. 3251.

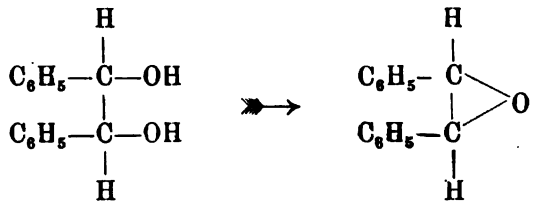
[2]) Erlenmeyer. Ann. de Liebig **316**, p. 84.

[3]) Ann. de Liebig **335**, p. 243.

Digitized by Google

diese Reaction (Umwandlung der 1.2-Glycole in Ketone), bei welcher eine Verschiebung der Hydroxyle eintritt, auf eine intermediaire Bildung von Alkylenoxyd zurückzuführen ist.

3.



[1]).

Selon ce dernier exposé il y a une transposition atomique intramoléculaire; cependant cette transposition n'est pas admise pour les glycols 1.2, mais pour les oxydes.

Pour la transposition de l'hydrobenzoïne en diphénylacétaldéhyde j'ai démontré, que l'explication sous I est inadmissible. Je croyais que ces résultats rendaient de même moins probable l'hypothèse d'un noyau triméthylénique dans la transition de la pinacone en pinacoline. Les résultats, obtenus dans les expériences décrites ici, m'ont encore confirmé dans mon opinion [2]). Naturellement il est impossible de donner une preuve directe, comme pour les α-glycols aromatiques; il me semble cependant, que cette théorie ne repose sur rien. Il me paraît en outre, que M. Nef lui-même a changé d'opinion quant à cette matière; tandis qu'il était jadis [3]) prêt à accepter comme probable l'existence d'un noyau triméthylénique, il accepte maintenant l'oxyde d'alkylène comme certain [4]) (voir le passage cité ci-dessus).

En faisant le résumé des résultats de mes recherches, je voudrais poser la règle suivante:

---

[1]) Erlenmeyer, Ann. de Liebig **316**, p. 84.

[2]) M.M. Werner et Grob (Ber. **37**, p. 2890) s'élèvent aussi, dans un mémoire récemment publié, contre l'admission d'un noyau triméthylénique.

[3]) Ann. de Liebig **318**, p. 38.

[4]) Du moins si M. Nef parle de tous les glycols 1.2, ce qui n'est pas tout à fait clair.

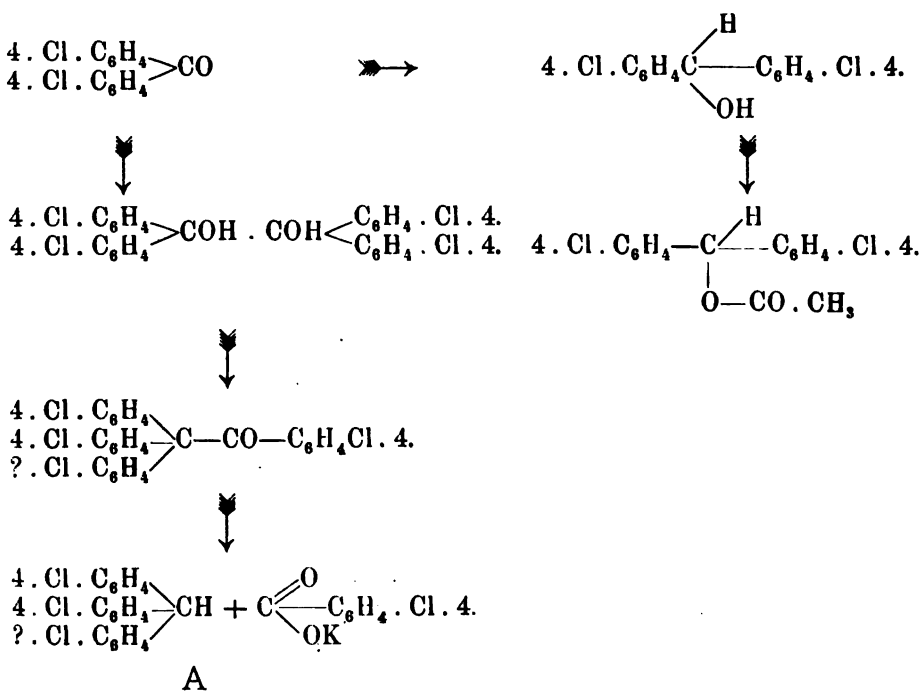
Digitized by Google

Dans la transition des glycols 1.2. en aldéhydes, une transposition intramoléculaire atomique véritable a lieu, qui ne peut être expliquée en acceptant des réactions intermédiaires normales; il n'est cependant pas encore décidé, si cette transposition atomique a lieu dans les glycols 1.2. eux-mêmes, ou si d'abord des oxydes se forment qui subissent alors une transposition atomique intramoléculaire.

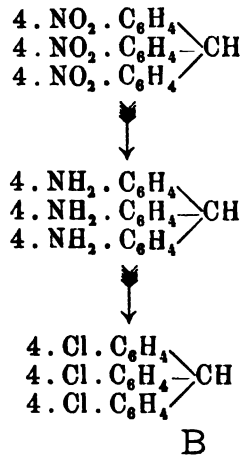
Pour résoudre cette question M. Meerburg a fait à ma demande une série de déterminations de la vitesse de la réaction, dont les résultats se trouvent p. 131.

Ces recherches se continuent encore par M. Meerburg et moi-même.

La table intercalée donne le schéma de mes expériences:



Digitized by Google



A et B sont identiques.

Partie Expérimentale.

1. L'acide p. chlorobenzoïque.

L'acide p. chlorobenzoïque, nécessaire à la préparation de la 4. 4.' dichlorobenzophénone, fut obtenu par l'oxydation du p. chlorotoluène. D'abord, la méthode de M. Emmerling [1]) et de M. Ullmann [2]) fut suivie, c'est à dire: l'oxydation par le permanganate de potassium en solution étendue. Cette méthode offre pourtant certains désavantages: une partie considérable du chlorotoluène reste intacte; le rendement en acide p. chlorobenzoïque n'est que médiocre, et il faut oxyder en solution très étendue, ce qui rend nécessaire la manipulation de grands volumes de liquide; enfin en prenant une solution concentrée le rendement diminuait de beaucoup, j'en ai obtenu la certitude par différents essais.

En faisant usage d'une faible solution, le résultat suivant fut obtenu:

100 gr. de permanganate de potassium furent dissous dans 1.5 L. d'eau; cette solution fut chauffée à l'ébullition au bain-marie et au réfrigérant à reflux avec 50 gr. de p. chlorotoluène.

---

[1]) Ber. 8, p. 880.

[2]) Am. chem. Journ. 16, p. 535.

Digitized by Google

Après la décoloration 34 gr. de p. chlorotoluène furent retrouvés intacts, et 12.5 gr. de l'acide p. chlorobenzoïque furent obtenus, c'est-à dire plus de 60 pour 100 du p. chlorotoluène employé.

J'ai tâché de trouver une méthode par laquelle l'usage d'une aussi grande quantité de liquide pourrait être évitée et qui diminuerait en même temps la grande quantité de p. chlorotoluène qui restait intact et qui devait être regagné par distillation avec la vapeur d'eau; en même temps il s'agissait d'obtenir un meilleur rendement.

La cause du mauvais rendement pourrait se trouver dans la circonstance suivante; le p. chlorotoluène est insoluble dans l'eau, tandis que le p. chlorobenzoate de potassium s'y dissout. L'oxydation fut donc essayée dans un dissolvant du p. chlorotoluène; ce dissolvant se présenta dans l'acétone [1]). Une oxydation par le permanganate de potassium dans une solution dans l'acétone n'eut pas lieu, probablement à cause de la température trop basse. Il fallut donc abandonner cette méthode.

Après quelques essais j'ai obtenu de bons résultats par l'oxydation par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique assez fort. Ce mélange fut agité continuellement en le chauffant. Puisqu'il se formait beaucoup d'aldéhyde, et puisque l'acide p. chlorobenzoïque montrait une couleur jaune, il était nécessaire de continuer l'oxydation du produit obtenu, par le permanganate de potassium.

Un très bon rendement fut obtenu par la méthode suivante.

On introduisit dans un ballon à fond rond de 1 litre, surmonté d'un réfrigérant à reflux, un mélange de:

p. chlorotoluène	40 gr.
bioxyde de manganèse pulverisé	200 gr.
acide sulfurique dilué (densité = 1.55) . . .	280 c. c.

Ce mélange fut chauffé pendant une journée en agitant continuellement (au moyen d'un moteur); après le refroi-

[1]) Voir Sachs. Ber. **34**, p. 502.

Digitized by Google

dissement on y ajouta de l'eau; le tout fut filtré, et le précipitat chauffé à l'ébullition au réfrigérant à reflux au bain-marie avec un excès de soude caustique, en ajoutant une solution de permanganate de potassium. Après avoir fait bouillir pendant une journée (à la fin de laquelle le liquide doit encore contenir du permanganate de potassium) le contenu du ballon fut décoloré à l'alcool et filtré. On ajouta au filtratum de l'acide chlorhydrique, on lava le précipité, et l'on cristallisa dans l'alcool. L'acide p. chlorobenzoïque obtenu était absolument incolore et sans odeur, et il avait le point de fusion juste de 236°. Le rendement était théorique.

2. Réduction de la 4. 4'. dichlorobenzophénone.

La réduction peut avoir lieu de deux façons, ce qui dépend de la nature de l'agent réducteur:

a. Transformation en 4. 4.' dichlorobenzhydrol,

b. Transformation en 4. 4.' 4." 4.'" tétrachlorobenzopinacone.

a. 4. 4.' *dichlorobenzhydrol.*

$$Cl . C_6H_4 . CHOH . C_6H_4 . Cl.$$

La transformation de la benzophénone en benzhydrol a lieu:

1°. sous l'action de l'amalgame de sodium en solution alcoolique [1])

2°. par ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique en présence de zinc [2]).

J'ai fait usage de ces deux méthodes:

Réduction par l'amalgame de sodium.

10 gr. de dichlorobenzophénone furent suspendus dans 100 c. c. d'alcool et 10 c c. d'eau. Lentement et en agitant fréquemment 240 gr. d'amalgame de sodium de 3 pour 100 y furent ajoutés. Ensuite on ajouta de l'eau, jusqu'à ce

[1]) Linnemann. Ann. de Liebig **133**, p. 6.

[2]) Zagoumenny. Ann. de Liebig. **184**, p. 174.

Digitized by Google

que les premières aiguilles se déposèrent à côté des plaques (dichlorobenzophénone non transformée), et l'on filtra promptement par un filtre durci. De l'eau et de l'acide chlorhydrique furent ajoutés au filtratum; le précipité formé fut filtré, lavé et cristallisé dans de l'alcool faible, ou dans de l'essence de pétrole. Point de fusion 94° [1]).

Le résidu, qui contient encore de la dichlorobenzophénone non-transformée, peut être traité de nouveau avec de l'amalgame de sodium.

Réduction en solution alcoolique de potasse caustique par le zinc.

Un mélange de:

4. 4.' dichlorobenzophénone . . .	5 gr.
potasse caustique.	5 gr.
alcool	50 c. c.

fut chauffé à l'ébullition pendant quelques heures avec de la poudre de zinc, (le liquide prenait une couleur foncée), puis filtré à chaud de l'excès de zinc, et le zinc lavé avec de l'alcool. De l'eau et de l'acide chlorhydrique furent ajoutés au filtratum, l'alcool fut chassé, pour la plus grande partie en chauffant, et le résidu fut cristallisé dans l'essence de pétrole. Des aiguilles jaunes se déposèrent qui furent obtenues à l'état pur en les recristallisant plusieurs fois dans de l'essence de pétrole et en y ajoutant du noir animal. Après l'évaporation les liqueurs-mères laissaient une quantité assez considérable de résine jaune; par suite le rendement en dichlorobenzhydrol fut assez mauvais. La formation de ces produits résineux paraît être causée principalement par l'action de la potasse caustique sur la dichlorobenzophénone. Lorsque celle-ci fut bouillie avec une solution alcoolique de potasse caustique le liquide se colora directement en brun très-foncé. Cette action ne fut pas examinée.

---

[1]) Tous les points de fusion ont été déterminés avec un thermomètre raccourci.

Digitized by Google

La premiére méthode, quoique exigeant plus de travail, est donc préférable à cause du meilleur rendement, et de la plus grande pureté du produit obtenu. Pour une troisième méthode voir p. 120.

Analyse:

0.1718 gr. donnèrent 0.3877 gr. de CO_2 et 0.0620 gr. de H_2O.
0.2294 gr. „ 0.2575 gr. d'AgCl.

Trouvé: C 61.54 %; H 4.01 %; Cl 27,73 %
Calculé pour $C_{13}H_{10}OCl_2$: „ 61.66 %; „ 3.95 %; „ 28.06 %

Purification de l'alcool.

Puisque l'alcool commercial se colore fortement en le chauffant avec de la potasse caustique, il est nécessaire de prendre de l'alcool pur pour l'expérience mentionnée ci-dessus. Pour obtenir cet alcool pur j'ai suivi d'abord la méthode de M. Waller [1]), recommandée par M. Lassar—Cohn dans son ouvrage: Arbeitsmethoden für Organisch-Chemische Laboratorien, 3e Edit. p. 112. De l'alcool absolu est agité avec du permanganate de potassium en poudre fine, jusqu' à ce que l'alcool ait pris une couleur rouge distincte; puis on laisse le liquide en repos pendant quelques heures jusqu' à la disparition de la couleur rouge. On ajoute du carbonate de calcium et on fractionne avec un tube à perles. Lorsque le distillatum ne se colore plus avec la potasse caustique l'alcool est recueilli; il vaut mieux ne pas distiller jusqu' au bout.

En effet l'alcool peut être obtenu pur de cette manière, mais le rendement est très mauvais; une grande partie doit être distillée avant que ce qui passe ne se colore plus avec une solution concentrée de potasse caustique. L'alcool qui distille d'abord, renferme beaucoup d'aldéhyde.

Il me parut probable que, l'aldéhyde pouvant être séparée par fractionnement de l'alcool, traité selon la méthode de M. Waller, la même chose pourrait se produire avec l'alcool

[1]) Chem. Zeit. 1890, p. 23.

Digitized by Google

commercial. En effet en distillant un alcool commercial, la première fraction seulement contient de l'aldéhyde. Cet alcool ne se colore plus par la potasse caustique; le rendement est meilleur; le traitement au permanganate de potassium rend donc l'alcool plus impur au lieu de l'améliorer [1].

Acétate de 4 . 4' . dichlorobenzhydrol.

$$Cl . C_6H_4—\underset{\underset{O—CO . CH_3.}{|}}{CH}—C_6H_4 . Cl$$

Un mélange de

dichlorobenzhydrol	5 gr.
anhydride acétique	15 „
acétate de sodium fondu.	15 „
acide acétique cristallisable	15 „

fût bouilli pendant un jour, puis versé dans l'eau. Un liquide huileux fut obtenu, qui ne se solidifia guère d'abord, et qui se séparait toujours à l'état liquide des dissolvants, dans lesquels il était très-facile à dissoudre. Après plusieurs mois l'acétate se solidifia tout à coup. Il fut recristallisé dans l'alcool méthylique, dissolvant qui semble peu propre à ce but, mais dans tous les dissolvants neutres le produit est si facilement soluble, qu'on ne put obtenir de bons cristaux. De l'alcool méthylique le produit cristallisa à froid en cristaux bien formés, avec un point de fusion de 43°.5.

Analyse.

0,6025 gr. furent bouillis avec 25 c c. d'une solution alcoolique de soude caustique; après la saponification 7.0 c.c. d'une solution d'acide oxalique $^1/_{10}$ N furent nécessaires pour neutraliser le liquide; 10 c.c. de la solution alcoolique de soude caustique = 11.1 c.c. de la solution d'acide oxalique.

Trouve 14.83 % d'acétyle.
Calculé 14.57 % „

---

[1]) Le résultat que j'ai obtenu est conforme à celui qui a été obtenu par M. Moritz Kelt, Chem. Centr. Bl. 1904. II. p. 670.

Digitized by Google

b. 4 . 4′ . 4″ . 4‴ . Tétrachlorobenzopinacone.
$(4 . Cl . C_6H_4)_2 COH . COH (C_6H_4Cl . 4.)_2$

Pour transformer la dichlorobenzophénone en tétrachlorobenzopinacone la méthode de M.M. Ciamician et Silber [1]) fut suivie; ils ont transformé la benzophénone en benzopinacone par l'alcool sous l'influence de la lumière solaire. 20 Gr. de dichlorobenzophénone et 60 c.c. d'alcool absolu furent exposés en tube scellé au soleil. Après 5 jours d'exposition au soleil les plaques de la dichlorobenzophénone avaient disparu, et fait place à une petite quantité d'aiguilles. (Ces aiguilles s'effleurirent à l'air, évidemment elles contenaient donc de l'alcool de cristallisation.) Tout le contenu du tube fut alors versé dans l'eau, le précipité fut lavé, séché, dissout à chaud dans le benzène et précipité par l'essence de pétrole. Les cristaux obtenus avaient donné avec du benzène une combinaison moléculaire. Afin de les purifier ils furent recristallisés dans l'essence de pétrole, pt. d'éb. 80°—100°. Le rendement fut de 17 gr.

Le liquide mère donna à l'évaporation une résine jaunâtre, d'où il fut impossible d'obtenir aucun corps cristallisé.

La tétrachlorobenzopinacone se fond à 175°, ou plutôt elle se dédouble à cette température, car, lorsque j'eus déterminé le point de fusion, et qu'après la solidification je voulus le déterminer une seconde fois avec le même tube, le point de fusion était plus bas. Evidemment une décomposition avait eu lieu. Pour étudier ce phénomène, une plus grande quantité fut fondue, et la température fut maintenue pendant 10 minutes à 175°. Le produit obtenu ainsi fut dissout dans l'alcool; après refroidissement il en cristallisait des plaques; après une nouvelle recristallisation dans l'alcool un corps fut obtenu avec un point de fusion de 147°.5, le point de fusion de la 4 . 4′ . dichlorobenzophénone.

En précipitant par l'eau les liquides-mères alcooliques on obtint un produit, qui fut épuisé à l'essence de pétrole

[1]) Ber. **33**, p. 2912; **34**, p. 1537.

Digitized by Google

chaude. Après refroidissement de longues aiguilles se cristallisèrent, qui avaient, après recristallisation, un point de fusion de 94°.5, c. à. d. le point de fusion du 4. 4.′ dichlorobenzhydrol. La décomposition avait eu lieu selon l'équation:

$$(Cl\,.\,C_6H_4)_2C\begin{matrix}\diagup O-H\\ \\ \\ \end{matrix}\quad C\begin{matrix}\diagup OH\\ \\ (C_6H_4Cl)_2\end{matrix} = (ClC_6H_4)_2CO + (ClC_6H_4)_2CHOH.$$

Il était encore possible, que la pinacone s'était décomposée en même temps d'une autre façon, et qu'elle s'était transformée en tétrachlorobenzopinacoline. L'absence de ce corps-ci fut constatée de la façon suivante: toutes les liqueurs mères obtenues furent concentrées, et bouillies avec une solution alcoolique de potasse caustique. Le liquide fut ensuite versé dans l'eau, et l'alcool chassé au bain-marie; la solution obtenue fut filtrée et acidulée. Il n'y eut point de précipitation d'acide p-chlorobenzoïque. Si donc de la tétrachlorobenzopinacoline s'est formée, cette réaction doit avoir eu lieu sur une très petite échelle.

Pendant les tentatives pour obtenir des cristaux mesurables et bien formés, la tétrachlorobenzopinacone fut aussi cristallisée dans l'acide acétique, par lequel de très beaux cristaux furent obtenus en effet. Du liquide mère cependant il se déposa un produit très impur, ce qui fit soupçonner une décomposition. Pour constater ce fait j'ai chauffé à l'ébullition pendant huit jours quelques grammes avec de l'acide acétique; après avoir ajouté de l'eau, le précipité fut filtré et lavé. Une partie fut chauffée à l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse caustique. La présence d'acide p-chlorobenzoïque ne fut cependant pas constatée; la formation de pinacoline dans la liqueur acétique devient dès lors improbable.

Le reste fut dissout dans l'alcool bouillant, d'où cristallisa la 4. 4.′ dichlorobenzophénone, point de fusion 147°.5. La liqueur mère alcoolique fut évaporée; le résidu fut épuisé

Digitized by Google

à froid avec l'essence de pétrole, et celle-ci évaporée. Après l'évaporation une masse visqueuse fut obtenue qui fut chauffée à l'ebullition pendant quelque temps avec une solution alcoolique de potasse caustique. Puis on ajouta de l'eau; le précipité qui se forma fut filtré, lavé et cristallisé dans l'essence de pétrole. Il avait un point de fusion de 94°, c. à d. le même que le 4. 4.′ dichlorobenzhydrol.

L'ébullition avec de l'acide acétique a donc produit la même décomposition que le chauffage seul.

Une méthode pour la préparation du 4. 4.′ dichlorobenzhydrol résulte de ces recherches; lorsqu'une solution de 4. 4.′ dichlorobenzophénone dans l'acide acétique est chauffée à l'ébullition avec du zinc, le 4. 4.′ dichlorobenzhydrol se forme. Je m'en suis assuré par un essai.

Analyse:

0.1889 gr. donnèrent 0.4279 gr. CO_2 et 0.0629 gr. H_2O,
0.2376 „ „ 0.2705 „ d'Ag Cl

Trouvé: C 61.77 %; H 3.69 %; Cl 28.15 %.

Calculé pour $C_{26}H_{18}O_2Cl_4$: C 61.90 %; H 3.57 %; Cl 28.17 %

Poids moléculaire: 1.5860 gr. dans 12.32 gr. de benzène. Elévation du point d'éb. 0°.700.

Trouvé: 491.
Calculé: 504.

La tétrachlorobenzopinacone forme des combinaisons moléculaires avec différents dissolvants; j'ai isolé celles-ci avec l'alcool méthylique, le benzène et le toluène.

Détermination de l'alcool méthylique de cristallisation.

2.0388 gr. chauffés à 100° ⟶ 1.7892 gr.

Trouvé: 12.2 % CH_3OH.

Calculé pour $(ClC_6H_4)_2$ COH . COH $(C_6H_4Cl)_2$. 2 CH_3OH: 11.3 % CH_3OH

Détermination du benzène de cristallisation.

0.8288 gr. chauffés à 100° ⟶ 0.7166 gr.

Trouvé: 13.53 % C_6H_6

Calculé pour $(ClC_6H_4)_2$ COH . COH $(C_6H_4Cl)_2$. C_6H_6: 13.39 % C_6H_6

Détermination du toluène de cristallisation.

1.3057 gr. chauffés à 100° ⟶ 1.1053 gr.

Trouvé: 15.35 % $C_6H_5CH_3$.

Calculé pour $(ClC_6H_4)_2$ COH . COH $(C_6H_4Cl)_2$. $C_6H_5CH_3$: 15.43 % $C_6H_5CH_3$

Digitized by Google

3. 4. 4.′ 4.″ 4.‴ Tétrachlorobenzopinacoline.

$$(ClC_6H_4)_3\ C—CO\ .\ C_6H_4Cl.$$

La transformation de la tétrachlorobenzopinacone en tétrachlorobenzopinacoline a lieu par l'action du chlorure d'acétyle.

Un mélange de:

tétrachlorobenzopinacone . .	10 gr.
chlorure d'acétyle	15 g.,

fut chauffé en tube scellé à une température de 100° pendant une journée. Après refroidissement presque toute la tétrachlorobenzopinacoline s'était déposée à l'état cristallisé. Après l'ouverture [1]) du tube le liquide quelque peu coloré fut séparé des cristaux. Ceux-ci furent lavés avec de l'eau, séchés et recristallisés dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'essence de pétrole, pt. d'éb. 80°—100°.

La 4 . 4′ . 4″ . 4‴ . tétrachlorobenzopinacoline a un point de fusion de 194°.

Du liquide contenant le chlorure d'acétyle encore une petite quantité de tétrachlorobenzopinacoline fut obtenue par la précipitation avec de l'eau et par cristallisation.

Dans l'acide acétique elle cristallise en plus grands cristaux bien formés, mais, ce qui est bien remarquable, ceux-ci se coloraient toujours en jaune, couleur qui fonçait avec le temps. Ce phénomène fut observé de même en employant un acide acétique qui avait été chauffé avec de l'acide chromique et distillé dans un appareil tout en verre, en rejetant les fractions de tête et de queue. Par cristallisation dans l'acide acétique marque „Kahlbaum", le produit restait cependant parfaitement incolore, même après quelques jours.

---

[1]) En ouvrant le tube par une journée chaude il est nécessaire de commencer par bien refroidir le tube dans l'eau froide, autrement le dégagement de l'acide chlorhydrique est si violent, que la plus grande partie du liquide est projetée hors du tube.

Digitized by Google

Analyse.

0.2515 gr. donnèrent 0,5912 gr. CO_2 et 0,0763 gr. H_2O.
0,2104 gr. „ 0,2478 gr. d'AgCl.
Trouvé: C 64,14%; H 3,37%; Cl 29,13%.
Calculé pour $C_{26}H_{16}OCl_4$: „ 64,19%; „ 3,29%; „ 29,21%.

4. Dédoublement de la 4.4'.4".4'". tétrachlorobenzopinacoline en 4.4'.4". trichlorotriphénylméthane et en acide p-chlorobenzoïque.

$$(ClC_6H_4)_3C-\begin{matrix} CO-C_6H_4Cl \\ \vdots \\ H-OK \end{matrix} = (ClC_6H_4)_3CH + C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OK \end{matrix}-C_6H_4Cl.$$

Un mélange de

tétrachlorobenzopinacoline	5 gr.,
potasse caustique.	5 gr.,
alcool pur (voir p. 116)	100 c.c.,

fut chauffé à l'ébullition pendant deux heures [1]). Puis le contenu du ballon fut versé dans l'eau, l'alcool chassé au bain-marie, et le résidu filtré. Résidu A, filtratum B.

Le résidu A fut lavé, filtré, desséché et cristallisé dans l'essence de pétrole. Point de fusion 92°.

Il est remarquable que ces cristaux deviennent opaques, parfois dans une journée, parfois dans quelques semaines; l'on voit alors le procès avancer lentement dans le cristal. Quelques fois pourtant les cristaux restent limpides. Le point de fusion des cristaux troubles n'a pas changé.

Le rendement est de 3.5 gr. (théorie 3.6 gr.).

En faisant usage d'un alcool impur, contenant de l'aldéhyde, le produit prenait une couleur brun foncé; il était alors nécessaire d'ajouter du noir animal au dissolvant.

Analyse.

0,1875 gr. donnèrent 0,4494 gr. CO_2 et 0,0643 gr. H_2O.
0,2830 gr. „ 0,3490 gr. d'AgCl.
Trouvé: C 65,61%; H 3,74%; Cl 30,43%.
Calculé pour $C_{19}H_{13}Cl_3$: „ 65,32%; „ 4,20%; „ 30,64%.

---

[1]) Zagummenni, Chem. Centr. Blatt, 1881, p. 150.

Digitized by Google

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants. De l'essence de pétrole cette combinaison se dépose en beaux cristaux incolores et translucides à un haut degré. Ils ont la forme de prismes courts et épais. Après quelque temps cependant ils deviennent opaques; peut-être s'agit-il ici d'une polymorphie ou pseudo-symétrie, ce qui n'a pas encore été examiné plus amplement.

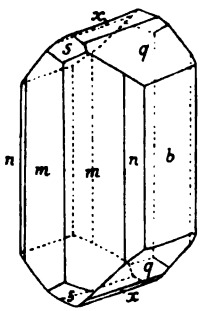


Fig. 1.
4.4'.4''. Trichlorotriphénylméthane.

Rhombique-bipyramidal.

Les paramètres sont:

$$a : b : c = 0{,}5904 : 1 : 0{,}9261.$$

Les formes observées sont:

$m = \{110\}$; $q = \{011\}$; $b = \{010\}$;
$n = \{130\}$; $x = \{012\}$; $s = \{102\}$.
Fig. 1.

Angles mesurés et calculés:	trouvé	calculé
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	61°7′	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	85°36′	—
$m : b = (110) : (010) =$	59°27′	59°26½′
$b : q = (010) : (011) =$	47°12′	47°12′
$m : q = (110) : (011) =$	69°45′	69°47½′
$q : x = (011 : (012) =$	17°57′	17°57½′
$x : x = (012) : (0\bar{1}2) =$	49°42′	49°41½′
$m : n = (110) : (130) =$	30°2′	30°0′
$n : b = (130) : (010) =$	29°25′	29°27′
$m : s = (110) : (102) =$	58°5′	57°54′
$s : x = (102) : (012) =$	44°22′	44°26′
$x : m' = (012) : (\bar{1}10) =$	77°33′	77°40′
$s : q = (102) : (011) =$	54°42′	54°44′

Le plan de clivage complet est $\{110\}$.

Les propriétés optiques des cristaux sont très-remarquables; elles se prêtent surtout à l'identification de cette combinaison. L'image interférentielle obtenue dans la lumière polarisée

Digitized by Google

convergeante présente, dans l'huile d'olive comme milieu d'immersion, l'aspect de la figure 2.

A première vue elle ressemble à l'image des minéraux uniaxes à polarisation rotatoire, taillés perpendiculairement à l'axe optique. Cependant, en retournant le porte-objet, les bras de la croix noire s'ouvrent, en se mouvant en direction inverse jusqu'à la position diagonale, dans laquelle l'on aperçoit quatre hyperboles diamétrales, qui se croisent partiellement, et dont deux qui sont opposées sont rouges, les deux autres bleues. Dans la positon normale de la figure, les anneaux ne sontpas des cercles parfaits; ils montrent plutôt des discontinuités, des points d'inflexion chaque fois qu'ils touchent les bras de la croix noire, là où les rayons violets sont visibles.

Dans la position diagonale, les quadrants alternes de l'image axiale sont par paires diamétrales de couleur jaune-clair aux minces anneaux rouge-brunâtre et violets, et de couleur bleu-clair aux cercles roses. Le centre de l'image reste jaune, mais on aperçoit dans les deux quadrants bleus, mentionnés ci-dessus, deux points rouges, et de même façon dans les deux autres quadrants deux point bleus, qui prouvent très nettement le croisement des plans axials pour les rayons bleus et rouges.

Le plan des axes pour les rayons violets, bleus et verts est {001}, pour les rayons moins réfrangibles {010}, tandis que pour les rayons jaunes, la substance est presque uniaxe. La bissectrice aiguë est la normale à {100}.

Le caractère de la double réfraction est négatif; en faisant usage de verres colorés, on voit que l'angle des axes est très petit pour toutes les couleurs du spectre, en sorte que les cristaux sont à peu près uniaxes.

En tenant compte des angles d'extinction, les cristaux se comportent tout à fait normalement.

Au filtratum B (p. 122) on ajouta de l'acide chlorhydrique; le précipité fut lavé et cristallisé dans l'alcool. Point de fusion 236°, c'est-à dire le même que celui de l'acide p. chlorobenzoïque. Rendement 1. 2 gr. (théorie 1.6 gr.).

Digitized by Google

VOL 24

Digitized by Google

Digitized by Google

5. 4.4'.4". Trinitrotriphénylméthane.

$(NO_2 . C_6H_4)_3CH.$

La nitration du triphénylméthane a été exécutée par M.M. Hemilian [1]), E. et O. Fischer [2]) et Maur [3]). M. Hemilian dissout le triphénylméthane à froid dans l'acide azotique fumant; puis il verse la masse dans l'eau. Il se précipite une huile visqueuse jaunâtre, d'où le produit résineux fut extrait par le chloroforme; le corps nitré se sépara sous forme d'une poudre jaune clair. Point de fusion 206°. Le rendement n'est pas mentionné.

M.M O. et E. Fischer ajoutent peu à peu le triphénylméthane finement pulverisé à l'acide azotique bien refroidi (densité = 1.5); ils chauffent ensuite lentement pour faire dissoudre le tout, versent la solution dans l'eau, et chauffent à l'ébullition le précipité avec de petites quantités d'acide acétique cristallisable; le produit nitré impur se fond, et passe en partie en solution, tandis que le reste se transforme en une poudre cristalline très-fine. Cette poudre est filtrée, lavée à l'acide acétique, et cristallisée dans l'acide acétique, ou le benzène. Point de fusion 206°—207°. M.M. O. et E. Fischer n'ont pas mentionné le rendement.

M. Maur dissolvait 100 gr. de triphénylméthane dans 180 gr. d'acide azotique réel à 5°—10° en remuant continuellement; il abandonnait à la température ordinaire le mélange, qui donnait un dépôt de cristaux. Puis il ajouta de la glace, et versa dans l'eau. Le précipité fut traité comme celui de M.M. Fischer; comme chez eux le produit se fondit, et se transforma en une poudre jaune; cristallisé dans le benzène le produit se fondit à 206°—207°. Rendement 50 gr.

Moi, j'ai executé la nitration en ajoutant le triphényl-

[1]) Ber. 7, p. 1203.

[2]) Ann. de Liebig 194, p. 254.

[3]) Inaug. Diss. Ueber einige Derivate des Triphenylmethans und Trinitrotriphenylmethans. Tübingen 1896.

Digitized by Google

méthane à l'acide azotique réel en agitant avec soin et en refroidissant. Il me parut que l'influence du refroidissement sur le rendement du produit nitré était des plus grandes.

5 gr. de triphénylméthane furent dissous dans 30 gr. d'acide azotique réel en refroidissant avec de l'eau glacée, après quoi la solution fut versée dans l'eau. Le précipité fut lavé, filtré à la trompe, et chauffé à l'ébullition avec de l'acide acétique. La masse se fondit, et se transforma en une poudre fine. Cette poudre fut filtrée à la trompe, lavée avec de l'acide acétique bouillant, et cristallisée dans le benzène. Le point de fusion fut trouvé à 212° $^1/_2$ c. à d. plus élevé, que M.M. les auteurs nommés en dernier lieu ne l'avaient donné. Le rendement était mauvais; je n'ai obtenu que 1 gr. à l'état pur.

Lorsque le triphénylméthane fut introduit dans l'acide azotique, un son aigu se fit entendre, tandis qu'au point de contact l'acide azotique se colora. L'action était donc très violente; peut-être une oxydation avait-elle lieu? [1]) J'ai tâché de modérer cette action en refroidissant davantage, espérant en même temps améliorer le rendement. Consécutivement j'ai refroidi avec: de la glace et du sel marin, de la glace et du chlorure de calcium cristallisé, et de l'acide carbonique et de l'éther. Le rendement augmentait avec l'abaissement de la température. En refroidissant avec l'acide carbonique et l'éther j'ai obtenu de 10 gr. de triphénylméthane 6 gr. de trinitrotriphénylméthane. A cause de la faible solubilité à cette basse température, il était nécessaire de prendre une plus grande quantité d'acide azotique, à savoir onze fois le poids du triphénylméthane. L'acide azotique fut refroidi, jusqu'à ce qu'il se déposât à l'état solide contre la paroi du ballon; puis le triphénylméthane y fut ajouté par très petites quantités, en agitant avec soin. Il est nécessaire de bien agiter sans cesse, autrement le triphénylméthane qui n'est pas encore dissout, s'amasse à la surface,

---

[1]) Comp. Smith. Am. chem. Journ. **19**, p. 702.

Digitized by Google

s'y échauffe, et y produit une action violente avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Le contenu du ballon est versé dans l'eau, le précipité lavé, et bouilli avec de l'acide acétique. Par cette opération le produit nitré brut ne fond plus, mais forme directement une masse cristalline, qui doit être bouillie soigneusement avec de l'acide acétique, et cristallisée dans le benzène. Point de fusion 212.°5.

6. 4. 4.' 4." Trinitrotriphénylcarbinol.

$(NO_2 . C_6H_4)_3$ COH.

M.M. O. et E. Fischer [1]) ont été les premiers à préparer le trinitrotriphénylcarbinol par l'oxydation du trinitrotriphénylméthane. Ils dissolvent celui-ci dans 50 fois sa quantité d'acide acétique cristallisable, ils refroidissent jusqu'à 50° et ajoutent un excédant d'acide chromique. Lorsqu'on ajoute de l'eau le carbinol se précipite; ce précipité est lavé, desséché, et cristallisé dans le benzène. Point de fusion 171°—172°. M. Maur [2]) a répété cette expérience, mais il a obtenu un produit, qui fondit à 189° et non à 171°—172°. Il obtint ensuite le produit au point de fusion 171°—172° en oxydant d'une manière un peu différente.

M.M. Fischer et Schmidt [3]) et aussi M. Gomberg [4]) donnent comme point de fusion 189°. J'ai suivi la méthode de M.M. Fischer et j'ai obtenu un produit, qui après la cristallisation dans le benzène se fondit à 193° [5]).

Selon M.M. Fischer et Schmidt le trinitrotriphénylcarbinol donne une combinaison moléculaire avec une demi-molécule de benzène, ce que je ne puis pas affirmer. Les cristaux, que j'ai obtenus d'une solution bouillante, de même que d'une solution froide, restent parfaitement clairs après avoir été chauffés pendant des heures à 150°,

---

[1]) Ann. de Liebig. **194**, p. 255.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. Farben u. Textil chemie III p. 4.

[4]) Ber. 37 p. 1639.

[5]) Voir l'exposé de M.M. E. et O. Fischer qui vient de paraître Ber. **37**, p. 3355.

Digitized by Google

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants. La combinaison est monoclinique-prismatique, les paramètres sont: [1])

$$a : b : c = 1.4825 : 1 : 2.9474 \quad \beta = 54°12'.$$

Le corps forme de très-petits cristaux, pas bien formés et très-luisants, d'une couleur jaune-clair pâle. Ordinairement ils sont allongés parallèlement à l'axe c; aussi ils sont également développés parallèlement à l'axe a. Après recristallisation dans le benzène les formes observées sont:

$m = \{110\}$ et $q = \{011\}$, également fortes; $c = \{001\}$, très mince, mais bien mesurable.

Les angles mesurés varient pour différents cristaux jusqu' à 30'.

Angles observés et calculés.	Observé.	Calculé.
$c : q = (001) : (011) =$	67°18'	—
$m : q = (\bar{1}10) : (011) =$	55°36'	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	100°29'½	—
$m : q = (110) : (011) =$	32°6'	31°24'
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	79°30'½	79°30'½
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	45°24'	45°24'
$c : m = (001) : (110) =$	69°14'	68°2'

Fig. 3.
4.4'.4". Trinitrotriphénylcarbinol.

L'angle d'extinction sur les faces de m est d'environ 38°½ à l'axe verticale.

L'état des cristaux ne permettait pas des recherches optiques plus étendues.

7. 4.4'.4". Triaminotriphénylméthane. $(NH_2 . C_6H_4)_3CH$.

C'est principalement la méthode de M. Fischer (l. c.) qui fut suivie. Le trinitrotriphénylméthane fut chauffé à l'ébul-

[1]) Voir Ber. 37, p. 3357.

Digitized by Google

lition avec de l'acide acétique, en ajoutant de petites quantités de poudre de zinc. Ce procédé fut continué jusqu' à ce que le liquide, d'abord rougeâtre, fût à peu près décoloré. Alors on ajouta de l'eau, on filtra et l'on précipita avec de l'ammoniaque le triaminotriphénylméthane, qui fut filtré, lavé, desséché sous pression, dissout dans de l'acide chlorhydrique, et précipité à l'état de chlorhydrate avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité fut filtré à la trompe, recristallisé dans de l'acide chlorhydrique dilué, si une répétition était nécessaire et dissout dans l'eau; le triaminotriphénylméthane fut précipité par l'ammoniaque, filtré, lavé, pressé jusqu' à ce que le produit fût aussi sec que possible et cristallisé dans l'alcool absolu. D'une solution concentrée il se formait des plaques minces; d'une solution diluée au contraire des plaques assez solides se déposèrent.

Le point de fusion du 4.4".4'. triaminotriphénylméthane fut examiné avec une attention spéciale, puisque la littérature en donne différents. M. Fischer [1]) donne ± 148°, M. Graebe [2]) ± 180°, M. Bernthsen [3]) 203°. Selon une communication privée à M. Franchimont, c'est par suite des résultats obtenus dans son laboratoire, que M. Bernthsen attribue maintenant à ce corps le point de fusion de 203°, au lieu de 148°.

Le point de fusion que j'ai trouvé (202°½) est entièrement conforme à celui qui a été obtenu par M. Bernthsen; celui de M. Fischer est donc inexact [4]).

Par l'aimable entremise de M. Franchimont je reçus les deux produits suivants: le p. triaminotriphénylméthane de la fabrique de Kalle u. Co., Biebrich am Rhein, et le chlorhydrate de p. triaminotriphénylméthane des Farbwerke vorm. Meis-

[1]) Ber. **15**, p. 676.

[2]) Ber. **12**, p. 2241.

[3]) Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.

[4]) Selon une communication qui vient de paraître (Ber. **37**, p. 3357). M. Fischer admet maintenant 207° comme point de fusion de la p-leucaniline.

Digitized by Google

TER, LUCIUS u. BRÜNING, Hoechst am Main. Le premier montra directement le point de fusion que j'avais trouvé; du second, le triaminotriphénylméthane fut précipité par l'ammoniaque; après recristallisation dans l'alcool absolu il avait aussi le même point de fusion.

8. 4.4'.4''.Trichlorotriphénylméthane.
$(Cl.C_6H_4)_3CH$.

Le triaminotriphénylméthane fut dissout dans l'acide chlorhydrique et diazoté en refroidissant par l'eau avec une solution de nitrite de sodium; le liquide fut versé dans une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. Le dégagement de gaz fini, le précipité fut filtré à la trompe. La filtration ne pouvait être continuée jusqu'au bout, à cause de la mousse épaisse, qui couvrait la masse. Alors la méthode recommandée par M. LASSAR COHN [1]) a rendu de bons services; en arrosant la masse avec un peu d'éther, l'écume disparaissait à l'instant même et l'achèvement de la filtration était des plus faciles. Le précipité fut alors épuisé avec de l'essence de pétrole, et la solution lavée avec une solution d'un alcali. L'essence de pétrole évaporée, il restait dans le ballon une masse brune et tenace, qui ne se cristallisait point. Après dissolution dans l'alcool et évaporation, des cristaux furent obtenus en même temps que de petites gouttes huileuses. Les cristaux furent recristallisés plusieurs fois dans l'alcool, en ajoutant du noir animal. La manipulation était bien difficile et de longue durée. Les cristaux obtenus de cette façon étaient jaunes; ils ne devenaient pas incolores par recristallisation. Un produit tout à fait incolore fut obtenu par distillation sous pression réduite. A 16 m.m. le corps bouillait à environ 240° (la température ne put être constatée avec précision, à cause de la petite quantité). Point de fusion 92°.

[1]) Arbeitsmethoden für org. chem. Lab. 3e édition, p. 203.

Digitized by Google

Le rendement en trichlorotriphénylméthane était mauvais. En changeant les conditions, il était impossible d'obtenir un meilleur rendement. Le remplacement du chlorure cuivreux par la poudre de cuivre de GATTERMANN [1]) ne produit non plus d'amélioration.

Ce trichlorotriphénylméthane était absolument identique à celui qui est obtenu par le dédoublement de la tétrachlorobenzopinacoline. Ils ont le même point de fusion; après les avoir mêlés j'ai trouvé que le point de fusion était resté le même.

Par ses recherches cristallographiques M. JAEGER a de même constaté l'identité complète des deux produits.

Les propriétés optiques sont les mêmes.

Angles mesurés.

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 61°12'$$
$$m : q = (110) : (011) = 69°39'$$
$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 85°41'$$

Sur la transformation de la 4.4.'4.''4.''' tétrachlorobenzopinacone en 4.4.'4.''4.''' tétrachlorobenzopinacoline et sa vitesse.

Elaboré PAR *M.* P. A. MEERBURG.

Dans le mémoire précédent, M. MONTAGNE a discuté la transformation de la tétrachlorobenzopinacone en tétrachlorobenzopinacoline. Cette transformation a lieu relativement en peu de temps, quand on chauffe la solution de la pina-

[1]) Ber. **23**, p. 1218.

Digitized by Google

cone dans le chlorure d'acétyle en tube scellé. Après avoir été chauffée à la température de l'eau bouillante durant 24 heures, la pinacoline se cristallise, quand on laisse refroidir la solution. C'était une solution de quantités égales de la pinacone et du chlorure d'acétyle. A une température moins élevée (p. e. 30°) cette transformation a lieu plus lentement, d'ailleurs la pinacoline cristallise partiellement à mesure qu'elle se forme, comme je l'ai observé pour une solution de 4.547 gr. de la pinacone dans 44.57 gr. du chlorure d'acétyle.

On peut se demander de quel ordre est cette réaction? Si par une transposition atomique intramoléculaire chaque molécule de la pinacoline se forme directement d'une molécule de la pinacone, la réaction est naturellement monomoléculaire; si la réaction a lieu entre deux molécules, la réaction est bimoléculaire, etc. Mais aussi il est possible que la réaction ait lieu en plusieurs phases, de sorte qu'il se forme des produits intermédiaires.

Le but de mes recherches était de résoudre cette question; voici les résultats de mes expériences. La transformation d'une pinacone en pinacoline a lieu, comme on le croit généralement à l'aide d'un produit intermédiaire, l'α. pinacoline, de sorte que la réaction est:

$$\text{pinacone} \rightrightarrows \alpha \text{ pinacoline} \rightrightarrows \beta \text{ pinacoline.}$$

Supposons que la réaction soit: $P \rightrightarrows \beta P$ [1] . (1)

Nous avons alors la formule:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

Dans cette formule k est une constante, A signifie la concentration initiale de P et X la concentration de β P à chaque moment t.

[1]) Dans les déductions suivantes P signifie la pinacone; α P et β P signifient l'α pinacoline et la β pinacoline.

Digitized by Google

Supposons que la transformation ait lieu en passant par des produits intermédiaires, p. e.

$$P \rightsquigarrow \alpha P \rightsquigarrow \beta P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Supposons aussi que chaque phase de cette réaction soit monomoléculaire.

Quant à la réaction (1), si l'on détermine à un certain moment la quantité de P, on connaît aussi la quantité de βP et la valeur réciproque. Il n'en est pas ainsi à la réaction (2), et dans ce cas on ne peut appliquer une formule comme:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$$

dans laquelle A serait la concentration initiale de P et x la quantité de βP, formé au moment t. Quand on veut calculer la valeur de k en appliquant cette formule, on ne trouve plus de valeur constante [1]).

Si la réaction (1) a lieu, on a

$$x = A\left(1-e^{kt}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

de sorte que la quantité de βP est déterminée à chaque moment; si au contraire la réaction (2) a lieu, on a

$$x = A\,\frac{k_2\left(1-e^{-k_1 t}\right) - k_1\left(1-e^{-k_2 t}\right)}{k_2-k_1} \quad . \quad . \quad (4)$$

Dans cette formule [2]) k_1 et k_2 sont les constantes des réactions $P \rightsquigarrow \alpha P$ et $\alpha P \rightsquigarrow \beta P$.

Comme je le disais ci-dessus, le but de mes recherches était de résoudre la question, si la réaction a lieu selon (1) ou (2). Il suit de ce que je disais plus haut, que l'on peut

---

[1]) Voyez: Schreinemakers, Chemisch Weekblad I 523 (1904).

[2]) Voyez: Schreinemakers, l. c.

Digitized by Google

résoudre cette question à l'aide de la formule (3). Cependant il ne faut pas oublier que dans cette formule x est la concentration de β P, et que cette concentration doit être déterminée directement et ne peut pas être déduite d'une détermination de P. Car si l'on agissait de cette manière, on admettrait d'avance qu'il n'y a pas de produits intermédiaires.

Quand on trouve par le calcul, à l'aide de la formule $k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$, une valeur constante pour k, la conclusion est permise, que la réaction est intra-et monomoléculaire. Si l'on ne trouve pas de valeur constante, la réaction peut être intramoléculaire et peut avoir lieu bi-ou trimoléculairement. Dans ce cas on sait que l'on a des formules connues. Mais il peut y avoir une autre cause pour que cette valeur de k ne soit pas constante, à savoir qu'un produit intermédiaire se forme et qu'une réaction (2) a lieu.

Pour le constater la formule (4) pourrait nous servir. On devrait examiner si la quantité doseé de β P à chaque moment est d'accord avec la valeur de x, calculée à l'aide de la formule (4).

Ce n'est que par le dosage du produit final qu'on peut résoudre la question; en premier lieu il faut donc avoir une méthode assez correcte pour doser ce produit.

Le dosage de la β pinacoline formée se base sur sa décomposition quantitative par une solution alcoolique de potasse caustique en trichlorotriphénylméthane et en acide parachlorobenzoïque. Après nombre d'efforts infructueux, j'ai obtenu des résultats très satisfaisants d'après la méthode suivante.

Supposons que nous ayons des quantités définies de la pinacone et de la β-pinacoline, qui sont dissoutes dans le chlorure d'acétyle. Cette solution est diluée avec beaucoup d'eau froide; toutes les deux, étant insolubles dans l'eau, se précipitent, tandis que le chlorure d'acétyle se transforme en acide chlorhydrique et en acide acétique. La solution

Digitized by Google

est ensuite neutralisée avec de l'alcali caustique. Les deux corps insolubles sont alors filtrés et lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séchés sur le filtre à 105° et dissous dans l'alcool absolu. Enfin on ajoute une quantité définie d'une solution alcoolique de potasse caustique de titre connu, et l'on chauffe à peu près dix minutes au bain-marie; la pinacoline se dédouble en trichlorotriphénylméthane et en para-chlorobenzoate de potassium. On dose l'alcali qui n'est pas entré en réaction au moyen d'une solution d'acide oxalique $^1/_{20}$ (indic. phénolphtaléine). L'alcali disparu est la mesure de la β-pinacoline formée.

Les dosages faits par la méthode décrite donnent les meilleurs résultats, comme l'indiquent les dosages suivants.

Pris: 0.5588 gr. de la pinacoline et 0.1090 gr. de la pinacone.
Trouvé: 0.5618 „ „ „ „

Pris: 0.1986 gr. de la pinacoline et 0.2684 gr. de la pinacone.
Trouvé: 0.1998 „ „ „ „

Les déterminations à 70° de la vitesse de transformation furent exécutées de la manière suivante.

Du chlorure d'acétyle fut versé dans un petit tube que je scellai ensuite à la lampe; ce tube fut pesé, rempli et vide. Un autre tube contenait une quantité connue de la pinacone. Les deux petits tubes furent introduits dans un tube plus grand, qui fut scellé à la lampe. En agitant fortement les petits tubes se cassèrent et la pinacone put se dissoudre dans le chlorure d'acétyle. Le tube fut ensuite chauffé au bain-marie à 70°; la pinacone était dissoute en dix minutes. Après un temps défini le tube fut retiré du bain et exposé directement à une température de —20°, pour faire cesser la réaction; la plus grande partie de la pinacone et de la pinacoline formée cristallisait à cette température. Enfin le tube fut ouvert et la quantité formée de la β-pinacoline fut dosée de la manière décrite.

Sous des conditions absolument égales une série de déterminations furent faites; les poids de la pinacone et du chlorure d'acétyle étaient toujours dans le même rapport:

Digitized by Google

0.8100 gr. de la pinacone et 3.3500 gr. du chlorure d'acétyle. Le temps de chauffage différait pour chaque tube.

Dans le tableau 1 j'ai résumé quelques chiffres qui se rapportent aux détérminations à 70°.

Tableau 1.

Minutes.	Mol. de la pinacoline formée.	Quant. de la pinacoline formée dans un gr. de la solution.	K.
0	0.13625 mgr. mol.	15 91 mgr.	—
30	0.21202 „	24.48 } 24.87	—
30		25.26	
60	0.35323 „	41.30	0.003556
100	0.52305 „	61.08	0.003600
150	0.70927 „	82.83	0.003670
180	0.79003 „	92.29	0.003564
240	0.95945 „	112.27	0.003651
∞	1.60780 „	—	—

A 30° les déterminations furent exécutées d'une autre manière, parce que la solubilité de la pinacone dans le chlorure d'acétyle est plus petite à cette température qu'à 70°. Une quantité de ± 5 grammes de la pinacone fut dissoute dans ± 110 gr. de chlorure d'acétyle et de cette solution des quantités de 3—5 gr. furent introduites dans de petits tubes. Ceux ci furent scellés à la lampe et chauffés en même temps au bain-marie à la température de 30°. Après une heure la quantité de la pinacoline formée dans un des tubes fut dosée. Cet époque fut prise comme point de commencement de la réaction. De temps en temps un des tubes fut ouvert et la quantité de la pinacoline fut dosée. De cette manière deux séries de déterminations furent faites, que nous donnons dans les tableaux 2 et 3 p. 137. Il est évident que cette manière de suivre la réaction est plus exacte que celle dont je me suis servie à 70°. Toutes les solutions étaient dans les mêmes conditions les déterminations sont parfaitement comparables l'une à l'autre.

Digitized by Google

Tableau 2.

T en heures.	Mgr. d. l. pinacoline formée dans un gramme de la solution.
0	2.654
5	3.592
17	6.457
29	7.398
41	6.977
53	5.610
65	4.630
77	4.798
89	8.504
113	16.321
137	21.268
161	24.956
185	28.660
209	35.320
234	37.377
∞	43.465

Tableau 3.

T en heures.	Mgr. d. l. pinacoline formée dans un gr. de la solution.
0	5.090
19	7.014
30	6.984
44	5.796
54	5.013
73	5.647
92	10.846
126	20.478
150	26.432
∞	37.375

Quant aux déterminations à 70°, si l'on calcule k au moyen des chiffres donnés dans le tableau 1, en appliquant la formule pour les réactions monomoléculaires (3), on obtient les valeurs données dans la quatrième colonne du tableau. Pour le calcul de k j'ai pris comme moment initial

Digitized by Google

l'instant où la réaction a déjà lieu pendant 30 minutes. Si l'on prend pour moment initial: 0 min., on obtient pour k des valeurs différentes. En considérant les valeurs pour k on dirait que la réaction est probablement monomoléculaire. Pourquoi ne peut-on obtenir de valeurs constantes en prenant pour moment initial de la réaction 0 min.? Est il possible que ce fait soit dû à une faute du premier dosage ou à une action perturbatrice que je ne saurais expliquer? Ou bien cela veut-il dire que la réaction n'a pas lieu d'après (3)? Est elle peut-être bi-ou trimoléculaire? Quand on applique les formules connues, on ne trouve pas de valeurs constantes. A-t-elle donc lieu d'après la formule (4) en formant un produit intermédiaire? Pour résoudre cette question j'ai représenté graphiquement ces déterminations en prenant pour abscisses le temps que la réaction a lieu et pour ordonnées les quantités de la β pinacoline qui se sont formées (données dans la troisième colonne du tableau 1); on obtient alors la courbe A représentée dans la figure 1. Le premier point (0 min.) seulement ne se range pas sur la courbe. On voit que cette courbe n'indique pas de produit intermédiaire.

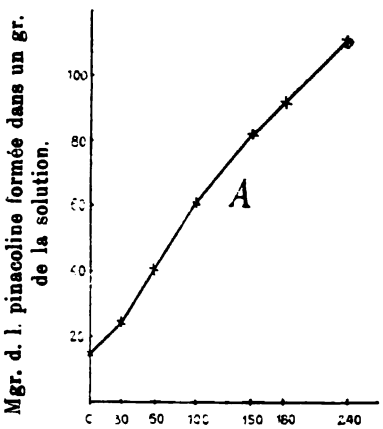


Fig. 1.

Quant aux déterminations à 30°, j'ai calculé k au moyen des chiffres donnés dans les tableaux 2 et 3, en supposant une réaction mono- ou bimoléculaire. En appliquant les formules connues on n'obtient pas de valeurs constantes. Elles sont représentées graphiquement de la même manière que les déterminations à 70°, dans les figures 2 et 3 par les courbes B et C. On voit que d'abord la formation de la

Digitized by Google

β pinacoline s'accroît avec le temps jusqu'à un maximum; ensuite la β pinacoline disparaît régulièrement jusqu'à un minimum; enfin la formation de la β pinacoline s'accroît très vite avec le temps.

Il est évident que les courbes B et C ne peuvent nous

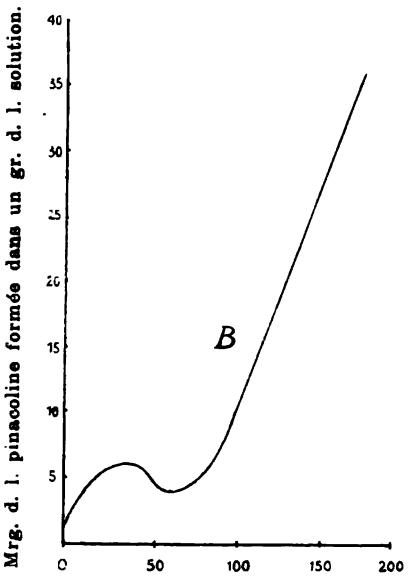


Fig. 2.

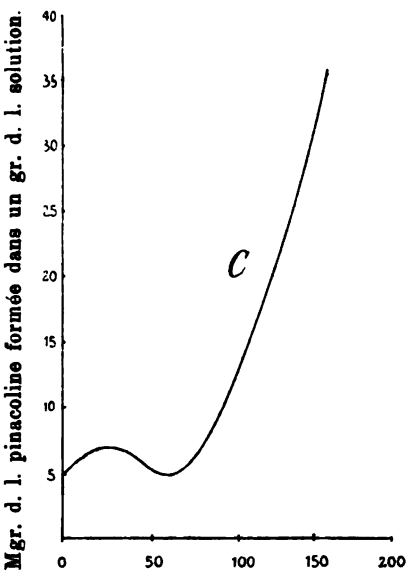


Fig. 3.

donner une idée de la manière dont la réaction a lieu. Elles nous démontrent seulement que la réaction n'a pas lieu d'après les hypothèses émises ci-dessus.

Une explication de ce phénomène ne peut être donnée, du moins pour le moment. D'autres recherches seront nécessaires; elles sont commencées par M. Montagne et par moi.

Déventer,
Leyde, } Déc. 1904.

Digitized by Google

Sur la nitration du fluorobenzène II,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN.

Mon frère, M.M. HOLLEMAN, ayant réussi à préparer le nitrofluorobenzène ortho, j'en ai profité pour soumettre à une révision la détermination de la quantité des isomères qui se forment dans la nitration du fluorobenzène, détermination que j'ai exécutée il y a environ un an [1]) par voie indirecte, en faisant quelques suppositions qui me semblaient alors très vraisemblables. Cependant, dans cette première recherche, il restait quelque incertitude, parce que le poids spécifique trouvé pour le produit, deux fois soumis à l'action de l'acide nitrique, différait assez considérablement de celui qui était calculé pour un mélange ayant une composition comme l'indiquaient les autres essais (l. c. p. 263). En effet, le résultat de cette nouvelle recherche a été que le produit de la nitration du fluorobenzène ne contient que des traces de métafluoronitrobenzène, et que le taux de l'orthonitrofluorobenzène est un peu plus élevé que la somme des produits accessoires, trouvés auparavant. Il s'en suit donc que les suppositions, admises dans la première recherche, ne peuvent être exactes, comme je le montrerai encore ci-dessous, par la voie directe.

1. *Le produit de la nitration ne contient que des traces de métanitrofluorobenzène.*

Ayant besoin d'une grande quantité de paranitrofluorobenzène, mon frère a nitré quelques centaines de grammes

---

[1]) Ce Rec. 23, 257.

Digitized by Google

de fluorobenzène à 0°, et exactement dans les conditions, indiquées par moi (l. c. p. 261); le produit gagné avait un point de solidification de 18°.55, coïncidant donc sensiblement avec celui de ma préparation (18°.7 et 18°.6). Il refroidit le produit à 0°; en y jetant un petit cristal de la modification stable de l'isomère para, celui-ci se sépara sous la forme de gros cristaux. En les essorant à la trompe à basse température et en les lavant une fois avec un peu d'éther de pétrole, il les obtint purs, comme le montrait leur point de fusion, qu'il a trouvé à 26°.5 Le rendement en paranitrofluorobenzène obtenu ainsi était de 60 % du produit nitré. Dans le résidu huileux devaient se trouver alors tous les produits accessoires, donc avec un pourcentage de 2½ fois celui de l'huile brute. Ce résidu est donc une matière très apte pour y chercher ces produits. Pour en isoler le métafluoronitrobenzène, mon frère fit usage de l'ammoniaque alcoolique. Il démontra d'abord, qu'en chauffant en tube scellé pendant deux jours (48 heures) le paranitrofluorobenzène avec un excès d'ammoniaque aqueuse concentrée, un volume égal d'alcool et quelques grammes de chlorure de calcium (pour éviter la corrosion du tube par le fluorure d'ammonium qui devait se former), le corps para-fluoré est changé en paranitraniline; l'orthofluoronitrobenzène est converti de la sorte en orthonitraniline; mais le métanitrofluorobenzène reste à peu près inattaqué dans ces circonstances.

Or, en chauffant 25 gr. du résidu huileux avec 65 cM³. d'ammoniaque concentrée, 60 cM³. d'alcool et 25 gr. de chlorure de calcium dans un tube scellé pendant 48 heures à 100°, il y eut une formation massale de nitraniline. Pour y déceler du métanitrofluorobenzène, le contenu du tube fut traité avec de la vapeur d'eau. En effet, il passait avec celle-ci une petite quantité d'une substance huileuse (environ 1 cM³.), ayant l'odeur des nitrofluorobenzènes. Elle fut séparée du liquide aqueux, séchée par un peu de sulfate de sodium anhydre et se présentait alors comme une huile jaune-clair, se solidifiant facilement dans la glace dans la

Digitized by Google

modification instable, et fondant alors à environ + 10°. Comme le métanitrofluorobenzène fond à + 1°.7, il était clair que cette huile ne pouvait être l'isomère méta, mais devait être probablement du para échappé à l'action de l'ammoniaque, contenant peut-être du méta; le taux de ce dernier fut déterminé au moyen du méthylate de sodium, comme je l'ai indiqué dans un premier mémoire. Dans ce but j'ai traité 0.846 gr. de cette huile, soit 6 millimol. avec 13.6 cM.^{3} de méthylate de sodium 0.506 normal, dissous dans l'alcool méthylique, pendant une heure dans le bain-marie bouillant à un réfrigérant ascendant [1]). Après dilution avec de l'eau la neutralisation de la liqueur exigeait 16.75 cM.^{3} d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. Il s'en suit que 5.20 cM.^{3} de $NaOCH_3$ normal ont été employés dans le procès, ou que 5.2 millimol. de l'huile ont été attaquées; la partie non attaquée (probablement l'isomère méta) serait donc environ 13%, ce qui fait dans les 25 gr. du résidu huileux $\frac{13}{25}$% et dans le produit de la nitration $\frac{13}{25} \times \frac{40}{100} =$ 0.2%, qui peuvent être regardés probablement comme métanitrofluorobenzène.

On pourrait faire encore l'objection que le métanitrofluorobenzène, quoique non attaqué à l'état pur, par l'ammoniaque peut être entraîné dans la réaction quand il se trouve mélangé avec une grande quantité de son isomère para. Dans le but de vérifier cette supposition, j'ai ajouté dans un tube scellé à 10 gr. de paranitrofluorobenzène 2 gr. de méta, 25 cM^3. d'ammoniaque aqueuse concentrée, et 30 cM^3. d'alcool et 12 gr. de chlorure de calcium. Après un chauffage dans le bain-marie bouillant pendant 48 heures, son contenu fut traité comme auparavant. Ayant en quelque perte, je ne gagnai qu' environ 1 cM^3. d'une huile, ayant l'odeur des nitrofluorobenzènes, qui ne se solidifiait pas encore à —9°. 0.602 gr., soit 3.56 millimol., furent traités de la

---

[1]) Ce Rec. **23**, 258.

Digitized by Google

manière décrite avec 8.0 cM³. de $NaOCH_3$ 0.506 normal. La neutralisation exigea 31.10 cM³. d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. On en déduit que seulement 0.94 millimol sont attaquées. Comme les propriétés de cette huile et de celle qui avait été analysée auparavant, diffèrent donc complètement, on peut conclure que le méta reste encore inattaqué par l'ammoniaque, quand il se trouve melé à un excès de para.

2. *Propriétés de mélanges d'ortho et de paranitrofluorobenzène.*

Voici les points de solidification de tels mèlanges:

% d'ortho dans le para.	Point de sol.	Abaissement du p. d. sol.
0	26.4	—
4.9	23.5	2.9
13.0	18.1	8.3

Le poids spécifique du dernier mélange (de 13.0 %) fut trouvé à 1.2640 à 79°.79 A cette même température, le poids spécifique du para pur fut trouvé à 1.2639.

3. *Propriétés du produit de la nitration du fluorobenzène.*

Son point de solidification fut trouvé à 18°55 et son poids spécifique à 79°.79 était de 1.2643. A l'aide du tableau ci-dessus, il est facile de calculer que ce point de solidification accuse une quantité de l'isomère ortho de 12.6%. Le poids spécifique, qui devait coïncider avec celui du mélange à 13.0 % d'ortho, est en réalité de 0.0003 plus élevé, ce qui accuse une teneur de 0.14 % de dinitrofluorobenzène, parce que le poids spéc. du paranitrofluorobenzène est de 1.2583, celui du dinitrofluorobenzène de 1.4718, tous deux à 84°.48. Mais l'orthonitrofluorobenzène est converti très facilement par l'acide nitrique à 0° en dinitro, tandis que le para est à peine attaqué dans ces circonstances. La dépression du point de solidification, causée par cette petite quantité de dinitro, peut donc être mise sur le compte de

Digitized by Google

l'isomère ortho et ainsi ne cause pas d'altération au chiffre de 12.6% trouvé, d'autant plus que la dépression du point de sol. que subit la p-nitrofluorobenzène par la présence de dinitrofluorobenzène égale à peu près celle qui est causée par l'isomère ortho [1]).

Il reste encore à mentionner qu'en faisant bouillir le produit de la nitration avec une lessive potassique aqueuse, jusqu' à ce que presque toute la couche huileuse ait disparu, on obtient de l'orthonitrophénol en acidulant la liqueur et en la traitant ensuite par de la vapeur d'eau.

4. *Causes de l'erreur dans le dosage avec le méthylate de sodium.*

Ayant obtenu dans ce que je viens de décrire un résultat bien différent de celui que j'avais trouvé dans mon mémoire anterieur [2]), il fallait tâcher de trouver la cause de l'erreur commise. Je rappelle d'abord que la présence de l'isomère méta fut déduite de l'action du méthylate de sodium sur le produit de la nitration; celui-ci n'étant pas attaqué complètement dans une heure, j'avais considéré le reste comme l'isomère méta, me basant sur des dosages de ce dernier dans des mélanges artificiels, contenant une quantité connue de cet isomère.

Ensuite la quantité de l'isomère ortho fut dosée en traitant de nouveau le produit de la nitration avec de l'acide nitrique à 0° pendant une heure, et en dosant ensuite le dinitro formé par le méthylate de sodium. Il fut admis que tout l'orthofluoronitrobenzène serait converti de cette manière en dinitro. La possession de l'orthonitrofluorobenzène rendait maintenant possible la vérification de ces suppositions avec un mélange de para et d'ortho, ayant à peu près la composition du produit de la nitration. Pour cet examen

---

[1]) M. Beekman trouvait les valeurs suivantes:

3% de dinitro dans le para: point de sol. 24.°7;
6% „ „ „ „ „ „ „ „ 23.°0;
9% „ „ „ „ „ „ „ „ 21.°0.

[2]) Ce Rec. **23**, 257.

Digitized by Google

j'ai employé le mélange, contenant 13.0 % d'ortho, mentionné ci-dessus.

1. 0.600 gr., soit 4.26 millimol., de ce mélange furent traités avec 9.0 cM.³ de méthylate de sodium 0.506 normal pendant une heure dans le bain-marie bouillant. La neutralisation exigea alors 5 15 cM.³ d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal; 4.04 millimol. ont donc été transformées, au lieu des 4.26 qui étaient présentes.

2. 0.523 gr. = 3.71 millimol. furent traitées de la même manière avec 8.0 cM.³ de la même solution de méthylate de sodium. La neutralisation exigea 1.3 cM.³ d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. Ce résultat indique que 3.92 millimol. ont été converties, tandis qu'il n'y en a que 3.71. En effet, la liqueur s'était colorée en brun, indiquant quelque décomposition accessoire.

De ces essais, pris dans des circonstances qui ne diffèrent que peu de celles, décrites l. c., il faut conclure que ces circonstances exercent une très grande influence sur le résultat, parce que celui qui a été obtenu ici diffère considérablement du résultat, obtenu antérieurement. Quand celui-ci montre dans les divers essais une grande coïncidence, il faut l'attribuer à ce que fortuitement ils ont été effectués sous des conditions tout-à-fait analogues.

3. Le mélange, contenant 13.0 % de l'isomère ortho, fut traité avec de l'acide nitrique de la manière décrite [1]) Son point de solidification fut trouvé alors à 18.°0 au lieu de 18.°1, qu'il avait avant ce traitement. Comme pour le produit de la nitration deux fois répétée du fluorobenzène, ce point n'avait donc pas subi de changement sensible.

1.077 gr. furent mis en contact pendant 5 minutes à 15° avec 10.30 cM.³ de méthylate de sodium 0.518 normal. Le liquide fut versé dans l'eau; la neutralisation exigeait alors 46.95 cM.³ d'acide oxalique $^1/_{10}$ normal. On en déduit que la matière contient 0.64 millimol. = 118 mgr. de dinitro ou 10.9 %.

---

[1]) Ce Rec. 23, 260.

Digitized by Google

Or, les 13% d'ortho, soit donc 130 mgr. par gramme, deviennent 171 mgr. de dinitro dans 1000 + (171 − 130) = 1041 mgr., ou 16.4%. On voit donc que dans les circonstances de l'essai, l'acide nitrique ne convertit qu'environ $^2/_3$ de l'orthonitrofluorobenzène présent en dinitrofluorobenzène, de sorte que la quantité d'orthonitrofluorobenzène dosée ainsi est beaucoup trop basse.

Résumé.

1. La méthode indirecte pour doser le méta et l'orthonitrofluorobenzène dans leur mélange avec l'isomère para, décrite dans ce Rec. **23**, 257, ne donne pas de résultats exacts, parce que les suppositions sur lesquelles elle est basée sont erronées.

2. Dans le produit de la nitration du fluorobenzène, à 0°, il ne se trouve qu'une trace de métanitrofluorobenzène (0.2%).

3. Ce produit consiste en 12.4% d'orthonitrofluorobenzène, 0.2% de méta, et 87.4% de para.

4. Le tableau qui se trouve dans ce Rec. **23**, 264 doit donc être remplacé par celui-ci:

Température de la nitration 0°.

	C_6H_5Fl	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5I
Ortho	12.4	29.8	37 6	34.2
Méta	0.2	0.3 (?)	0.3 (?)	—
Para	87.4	69.9	62.1	65.8

Groningue, Janvier 1905.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

Digitized by Google

Prof. H. Behrens.

Digitized by Google

Th. H. BEHRENS †.

Le 13 janvier 1905 mourut à Delft, à l'âge de 62 ans, le très regretté M. Th. H. Behrens, professeur à l'Ecole polytechnique. Il était surtout connu par ses travaux dans le domaine de l'analyse microchimique. Depuis quelque temps sa santé avait été chancelante, cependant elle semblait vouloir se rétablir quand un dépérissement soudain causa une mort subite. Homme de grandes capacités, d'un esprit pénétrant et d'une activité surprenante, son décès est une grande perte tant pour l'Ecole polytechnique que pour la science.

Ayant eu durant vingt années déjà des relations tant officielles qu'intimes avec le défunt, je me permets d'offrir une courte biographie de l'ami décédé aux lecteurs du Recueil, dans lequel il a publié plusieurs fois les résultats de ses recherches.

Lorsqu'en 1875 à l'âge de 32 ans, Behrens fut nommé professeur à l'Ecole polytechnique de Delft, il laissait derrière lui des années bien difficiles.

Après avoir reçu sa première instruction de son père, pasteur à Büsum, petit village du Holstein, B. quitta la maison paternelle pour le lycée où il se prépara aux études universitaires. Etudiant à Kiel, il dût vivre avec beaucoup d'économie et travailler assidûment.

Il se voua surtout à l'étude de la physique sous Karsten

Digitized by Google

de la chimie sous Himly, et à celle de la minéralogie.

Il obtint son grade comme docteur en philosophie le 4 avril 1868. Sa thèse était intitulée: de aëris calore in Slesvico-Holsatia et fut publiée en grande partie dans les „Beiträge zur Landeskunde der Herzogthümer Schleswig und Holstein von Dr. G. Karsten, II. Reihe, Heft I, Kiel 1869". M. Karsten introduit le travail de B. par les mots: „Hieran schliesst sich eine Untersuchung über die tägliche Periode der Wärme, welche vom Herrn Dr. Behrens herrührt, der sich der grossen Arbeit unterzog, aus den Neuber'schen Beobachtungen für die Jahre 1822 bis 1836 diesen zur Correction andrer Beobachtungen so wichtigen Werth des täglichen Temperaturganges zu berechnen."

Bientôt après l'enseignement des sciences naturelles à l'Ecole de la Marine de Kiel fut confié à B. Dans ses heures libres il continua cependant ses études et ses propres recherches scientifiques. Il publia les résultats dans quelques mémoires qui sont énumérés en tête de la liste ci-après.

Il suit des sujets de ces travaux que probablement aussi sous l'influence du célèbre Zirkel qui de 1868 à 1870 fut professeur de minéralogie à Kiel, B. se détourna de la physique pour faire alors ses premières recherches cristallographiques et pétrographiques. Ces mémoires fixèrent l'attention sur lui à un tel degré qu'en 1871 B. fut nommé correspondant de la: K. K. Geologische Reichsanstalt à Vienne, après l'avoir présenté son travail sur le Pechstein de Corbitz. En outre B. fut admis comme privat docent à l'université de Kiel.

Lors de la guerre de 1870 l'école de la Marine fut supprimée et B. perdit ses principales ressources. Un emploi de préparateur à l'institut physiologique, qui lui fut confié, lui procura heureusement alors un petit revenu.

Mais bientôt ses rapports avec le directeur devinrent tels, qu'il se sentit menacé d'un renvoi. A la même époque cependant la faculté des sciences naturelles de l'université de

Digitized by Google

Kiel, ayant conçu une haute idée des capacités de B., fit des efforts infructueux pour le faire nommer professeur adjoint de minéralogie.

C'est à ce moment que le gouvernement néerlandais s'informait auprès de M. ZIRKEL en vue du choix d'un successeur du défunt professeur VOGELSANG à l'Ecole polytechnique de Delft. La chaude recommandation de ZIRKEL contribua fort à la nomination de B. Après son mariage avec madlle A. LITZMANN, fille du professeur LITZMANN de Kiel, B., plein d'illusions, commença vers la fin de 1874 sa carrière à Delft.

Quoique les difficultés causées par la langue hollandaise fussent bientôt surmontées, ses fonctions comme professeur étaient très compliquées et difficiles.

B. était chargé, à l'exception de la docimasie, des différents cours si riches en matière, qu'exigeait le diplôme d'ingénieur des mines. Quoique les études fussent complétées par un séjour des étudiants à une académie minière de l'étranger et par des voyages, il devait enseigner — à un nombre restreint d'étudiants, il est vrai — la minéralogie, la géologie et l'exploitation des mines, combinaison de fonctions, qui heureusement aujourd'hui serait inacceptable. La difficulté de la situation était encore augmentée par le manque d'un préparateur et par l'insuffisance de son laboratoire. En outre les examens étaient réglés de la sorte que l'application des étudiants aux études techniques souffrait des exigences posées pour la mathématique et la mécanique. B. s'efforça en vain de changer cet état de choses défectueux. Il n'avait pas le caractère assez souple qu'exige le succès dans de longues menées administratives. Au contraire, la situation empirait par le nombre toujours croissant d'étudiants et ce ne fut qu'en 1897 qu'une réorganisation opéra enfin un heureux changement.

Pourtant l'influence émanant de sa personne et de son enseignement mérite des éloges, bien qu'elle ne se concentrât que sur les meilleurs élèves et que les autres aban-

Digitized by Google

donnassent souvent les études d'ingénieur des mines pour celles d'autres diplômes.

Dans les excursions entreprises avec ses élèves, p. e. en Suisse et à l'Eifel, et surtout pendant les travaux du laboratoire, B. était un excellent professeur. Deux de ses élèves devinrent plus tard ses collègues et plusieurs ingénieurs des mines, qui jouissent actuellement d'une grande réputation aux Indes-Néerlandaises, ont été ses disciples.

Cependant il préférait s'occuper de recherches scientifiques et c'est surtout cette partie de son activité qui doit être mentionnée ici; il y voua tout son temps libre et passait ses vacances dans son cabinet d'études, installé comme laboratoire.

Le lecteur trouvera ici une énumération, que je crois assez complète, de ses travaux scientifiques. Je la dois à la collaboration de l'ingénieur-chimiste Jhr. J. W. Six, à qui j'offre mes sincères remerciments pour son aide active et désintéressée.

Pour ses travaux scientifiques B. fut élu en 1878 membre de l'Académie Royale des Sciences; la Société hollandaise des Sciences à Haarlem et le Bataafsch Genootschap à Rotterdam l'ont également compté parmi leurs membres.

Les premiers travaux que B. exécuta en Hollande ont rapport à la minéralogie et la géologie; ils se distinguent toujours par un caractère expérimental évident, ainsi que le prouve p. e. son étude sur les „Maaren" (cratères-lacs) de l'Eifel. Bientôt cependant la plupart de ses recherches démontrèrent sa prédilection pour la chimie et ainsi furent posés les fondements de son oeuvre magistrale. Déjà en 1881 B. présentait à l'Académie des Sciences un travail dans lequel, prenant comme point de départ quelques réactions microchimiques publiées par Harting, il put tracer une méthode d'analyse microchimique des minéraux, assez restreinte cependant, et communiquer des réactions microchimiques propres à déceler les éléments les plus fréquents.

Digitized by Google

Par cette publication B. entra dans la voie que depuis il a suivie hardiment. Au perfectionnement de l'analyse microchimique, appliquée à l'analyse minérale, ensuite à l'extension des méthodes d'analyse microchimique sur le domaine de la chimie organique et à leur application pour résoudre maintes questions techniques, il a sacrifié tous ses loisirs et pendant les huit dernières années de sa vie toutes ses forces.

Signalons les itinéraires les plus marquants de cette voie. Pour des informations plus complètes nous renvoyons le lecteur à la liste complète des oeuvres de B.

En 1890 B. publia dans les „Annales de l'École polytechnique de Delft" son travail le plus important: Essai d'une méthode d'analyse qualitative microchimique. Cette oeuvre, contenant les fruits de ses recherches de plusieurs années, est précédée d'un sommaire dans lequel les mérites de ses prédécesseurs sont parfaitement reconnus.

Dans ce travail, dont le mémoire présenté à l'Académie en 1881 ne contenait que les germes, B. nous donne un système neuf et détaillé pour l'analyse microchimique inorganique, particulièrement approprié à l'analyse minérale. Pour soixante trois éléments les réactions les plus appropriées pour les déceler sont minutieusement étudiées, comparées et décrites. Maintes réactions sont nouvelles et préférables à d'autres déjà connues. La deuxième partie du mémoire nous donne l'importante application à l'examen analytique des mélanges.

Un extrait de ce mémoire dans un journal allemand fixa à l'étranger l'attention sur le travail de B. Ce fut M. Léon Bourgeois qui, jugeant „regrettable que le mémoire passât presque inaperçu auprès du lecteur français", le publia avec la collaboration de B. comme Tome IV, Analyse qualitative microchimique, dans l'Encyclopédie de Frémy. En 1894 il en parut une traduction anglaise par M. Judd. Dans cette même année B. en donna une

Digitized by Google

édition allemande; en 1898 parut une seconde édition, revue et augmentée.

Ce fut aussi en 1894 que B. publia son ouvrage: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen, vergleichende Studien, enrichi de figures, dessinées par lui-même d'après nature. Selon mon opinion cet ouvrage aurait mérité plus d'attention de la part des métallurgistes.

Depuis longtemps B. avait étendu, avec les meilleurs résultats, ses recherches d'analyse microchimique dans le domaine de la chimie organique. En 1895 parut en langue allemande son: Précis d'analyse microchimique des principaux corps organiques; 1er fascicule: groupe de l'anthracène, des phénols, quinones, cétones et aldéhydes; bientôt suivi de trois autres fascicules: les principales fibres textiles, les amines aromatiques, et les acides et amides.

Dans la préface du premier fascicule B. nous explique de quelle façon, d'abord presque novice sur ce terrain, il s'y engagea de plus en plus. Il est étonnant de voir avec quel élan le chimiste-minéralogiste cinquantenaire a su s'approprier de solides connaissances en chimie organique. B. avait toujours l'intention de faire paraître une seconde édition revue et augmentée de cet ouvrage, mais sentant ses forces diminuer, il a publié en 1902 dans la „Chemiker-Zeitung" les matériaux rassemblés pour cette seconde édition.

Enfin en 1900 il donna son: Mikrochemische Technik.

Ces livres sont partout les guides les plus consultés pour l'analyse microchimique. Ce qui forme le caractère essentiel des travaux de B., c'est bien surtout, à ce qu'il nous semble, le soin minutieux qu'il met à étudier toutes les circonstances dont dépend la réussite d'une réaction; en second lieu la plupart des réactions qu'il propose sont applicables aussi dans les cas compliqués où la substance à déceler se trouve en présence de bien d'autres qui par d'autres méthodes en entravent la recherche.

Digitized by Google

Depuis 1898 le gouvernement hollandais avait confié à B. l'enseignement de l'analyse microchimique à l'Ecole polytechnique. Il avait enfin obtenu un laboratoire bien approprié au but proposé et s'était vu dispensé des autres cours mentionnés plus haut.

Beaucoup d'ingénieurs-chimistes, d'ingénieurs des mines et d'ingénieurs-constructeurs, ainsi que plusieurs officiers d'artillerie ont profité de son enseignement et sont heureux de pouvoir manier journellement dans leurs recherches et leurs travaux cet outil presque magique dans ses effets. Bien des chimistes d'ailleurs et parmi eux, plusieurs venus de l'étranger, sont allés à Delft pour apprendre du maître l'analyse microchimique, ou pour s'y perfectionner sous sa direction.

B. est reconnu comme l'un des principaux fondateurs de cette branche de l'analyse chimique et, soutenu par les meilleurs de ses élèves, il a su fonder la réputation de Delft à cet égard.

B. prêtait en outre souvent le secours de ses vastes con naissances et de sa grande habileté technique au laboratoire de chimie comme à celui de bactériologie de l'Ecole polytechnique; surtout avec le premier il fut en coopération continuelle. Il prit part à l'essai du papier employé dans les bureaux du gouvernement Souvent aussi on sollicitait son puissant secours pour la solution de questions techniques qui se présentaient dans différents ateliers de construction.

Avec ses manières sèches et son caractère d'une pièce et franc B. n'était pas homme du monde, mais dans le petit cercle de ses amis il était très apprécié et son commerce intime offrait de grands charmes Il aimait les arts, surtout la musique, et jouait fort bien lui-même de l'orgue. Il a travaillé jusqu'au jour de sa mort et, soutenu par un amour fervent pour la science, il lui a été donné d'arriver à de beaux résultats.

S. Hoogewerff.

Digitized by Google

154

Bibliographie des travaux

de Th. H. BEHRENS.

Livres et tirages à part.

1874. Die Krystalliten. Mikroskopische Studien über verzögerte Krystallbildung. Mit 2 Kupfertafeln. Kiel, K. von Wechmar, 1874. In-8, 115 pp. av. 24 fig.

1880. Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels, veröffentlicht durch die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam. Mit 2 Tafeln. Amsterdam, Johannes Müller, 1880. In-4, 24 pp. av. 1 pl. et 1 carte.

1881. Mikrochemische Methoden zur Mineral-Analyse. Overgedrukt uit de Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde, 2de Reeks, Deel XVII. Amsterdam, Johannes Müller, 1881. In-8, 47 pp. av. 1 pl.

1882. Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels. Zweites Stück: Die Gesteine der Vulkane von Java. Veröffentlicht durch die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam. Mit ein Tafel. Amsterdam, Johannes Müller, 1882. In-4, 72 pp. av. 6 fig.

1886. Levensbericht van Hermann Vogelsang. Phil. Dr., Hoogleeraar aan de Polyt. School te Delft. Overgedrukt uit het Jaarboek der Koninklijke Akademie van Wetenschappen 1885. Amsterdam, Johannes Müller, 1886. In-8, 21 pp.

Digitized by Google

1893. Toegepaste Scheikunde voor den Ingenieur. Metalen en metaalalliages, verfstoffen, smeermiddelen, water tot ketelvoeding en voor algemeen gebruik. Door Dr. S. Hoogewerff, met medewerking van Dr. H. Behrens, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, A. Vosmaer. Met 5 Tabellen. 's-Gravenhage, Martinus Nijhoff, 1893. In-8, (12, 248, 7) pp. (M. Behrens prit pour sa part le Cu, le Pb, le Zn, le Sn et le Ni.)

—— Analyse qualitative microchimique. Avec la collaboration de M. Léon Bourgeois, Assistant au Muséum, Répétiteur à l'École polytechnique. Paris, Vve Ch. Dunod, Éditeur, 1893. [Encyclopédie chimique publiée sous la direction de M. Fremy. Tome IV. — Analyse chimique.] In-8, (8, 168) pp. av. fig.

1894. A Manual of Microchemical Analysis. With an introductory chapter by Professor John W. Judd, F. R. S., of the Royal College of Science, London. With 84 Illustrations drawn by the Author. London: Macmillan and Co. (and New York). 1894. In-8, (26, 246) pp.

—— Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien. Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1894. In-8, (8, 170) pp.

1895. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse. Mit einem Vorwort von Professor S. Hoogewerff in Delft. Mit 92 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss, 1895. In 8, (12, 224) pp.

—— Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Erstes Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1895. In-8, (8, 64) pp.

1896. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Zweites Heft. (Die

Digitized by Google

wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1896. In-8, (8, 108) pp.

1896. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Drittes Heft. (Aromatische Amine.) Mit 77 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1896. In-8, (8, 135) pp.

1897. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. Viertes Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) Mit 94 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss. 1897. In-8, (8, 129) pp.

—— Tabellen voor het bepalen van mineralen. Delft, J. Waltman Jr., 1897. In-8, 89 pp.

1899. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse. Mit 96 Figuren im Text. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss, 1899. In-8, (12, 242) pp.

1900. Mikrochemische Technik. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss, 1900. In-8, (8, 68) pp.

Publications dans les périodiques.

1869. [Tägliche Periode der Wärme.] [1868.] Beiträge zur Landeskunde der Herzogthümer Schleswig und Holstein von Dr. G. Karsten. II. Reihe, Heft I, Kiel, 1869, § 2, pp. 4—8.

1871. Mikroskopische Untersuchung des Pechsteins von Corbitz. Jahrbuch d. Kaiserl.-Königl. Geologischen Reichsanstalt, Wien, XXI, 1871, pp. 267—271, av. 1 pl.

Digitized by Google

1871. Vorläufige Notiz über die mikroskopische Zusammensetzung und Structur der Grünsteine. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, 1871, pp. 460—468, av. 1 pl.

—— Mikroskopische Untersuchungen über die Opale. Wien, Akad. d. Wissensch. Sitzungs-Ber., LXIV, 1871, pp. 519—566, av. 2 pl.

1872. Ueber Gewitterbildung. Das Ausland, Augsburg, 45, 1872, pp. 769—774. — Schriften d. Naturwissenschaftl. Vereins f. Schleswig-Holstein, 1, 1873.

1873. Ueber die Untersuchung der Grundwasserproben. Jahresbericht der Commission zur wissenschaftlichen Untersuchung der deutschen Meere in Kiel für das Jahr 1871, hrsg. von Dr. H. A. Meijer, Dr. R. Möbius, Dr. G. Karsten, Dr. V. Hensen; Berlin, I, 1873. Die Expedition zur physikalisch-chemischen und biologischen Untersuchung der Ostsee im Sommer 1871 auf S. M. Avisodampfer Pommerania nebst physikalischen Beobachtungen an den Stationen der preussischen Ostseeküste, Abschnitt II, pp. 57—63.

—— Ueber das Spectrum des Edelopals. Neues Jahrb. Mineral., 1873, pp. 920—931, av. 1 pl.

—— Ueber die Entstehung von farbigem Licht durch elective Reflexion. Annalen der Physik und Chemie, C L, 1873, pp. 303—311.

—— Ueber das Porcellan und einige verwandte Entglasungsproducte. Annal. Phys. Chem., C L, 1873, pp. 386—399, av. 4 fig.

1875. Ueber Schwingungen von Saiten. [1873.] Schlesw.-Holst. Nat. Ver. Schr., 1, 1875, p. 153.

—— [Ueber Eisblumen.] [1874.] Schlesw.-Holst. Nat. Ver. Schr, 1, 1875, pp. 287—288.

—— Die Entstehung der Eisblumen. Das Ausland, Stuttgart, 48, 1875, pp. 125—130.

1879. Meteor. Staatsinst. in Nordamer. Schlesw.-Holst. Nat. Ver. Schr., 2, 1879.

Digitized by Google

1879. [Onderzoek nopens den mikroskopischen bouw van fossiele kolen. Voorloopige uitkomsten.] [1879.] [Amsterdam], Processen-Verbaal v. d. Gewone Vergaderingen d. Kon. Akademie v. Wetenschappen, Afd. Natuurkunde (1879—80, N°. 6), pp. 11—12.

1880. Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels. Amsterdam, Verhandelingen d. Kon. Akad. van Wetensch., XX, 1880, 24 pp. av. 2 pl.

1881. Rutiel in diamant. [1881.] [Amsterdam], Proc.-Verb. Kon. Akad. v. Wetensch. (1880—81, N°. 8), pp. 5—6.

—— Sur la cristallisation du diamant. Archives Néerlandaises d. Sciences exactes et naturelles, XVI, 1881, pp. 377—386, av. 1 pl.

—— Mikrochemische Methoden zur Mineral-Analyse. Amsterdam, Verslagen en Mededeelingen d. Kon. Akad. v. Wetensch., 17, 1882, pp. 27—73, av. 1 pl. — Journal of the Royal Microscopical Society, London, 2, 1882, pp. 736—741.

1883. Advies betreffende eene nieuwe geologische kaart van Europa. [1882.] Amsterdam, Versl. en Meded. Kon. Akad. v. Wetensch., 18, 1883, pp. 90—91.

—— Beiträge zur Petrographie des Indischen Archipels. Zweites Stück. Amsterdam, Verhand. Kon. Akad. v. Wetensch., XXIII, 1883, 72 pp. av. 1 pl. — Contributions à la pétrographie de l'Archipel indien. Archives Néerl., XVIII, 1883, pp. 138—224.

— [Uitkomsten van proeven betreffende de kristallisatie van ijzer en van alliages van ijzer en nikkel.] [1883.] [Amsterdam], Proc.-Verb. Kon. Akad. v. Wetensch. (1883—84, N°. 3), pp. 4—5.

1884. [Communication à M. E. H. von Baumhauer au sujet d'un examen microscopique de la météorite de Ngawi, tombée le 3 oct. 1883.] [1883.] Archives Néerl., XIX, 1884, p. 182.

—— Ueber eigenthuemliche Krystallgebilde in einem vulkanischen Gestein von der Insel Timor. Amsterdam,

Digitized by Google

Versl. en Meded. Kon. Akad. v. Wetensch., 19, 1884, pp. 72—75, av. 1 pl.

1885. Sur l'analyse microchimique des minéraux. Annales de l'École Polytechnique de Delft, I, 1885, pp. 176—212, av. 1 pl. — Méthode nouvelle d'analyse microchimique des minéraux. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, V, 1886, pp. 1—33, av. 1 pl. — On the micro-chemical analysis of minerals. Chemical News, LIV, 1886, pp. 196, 208, 220, 232, 243, 253, 266, 279, 289, 301, 316.

—— Levensbericht van Hermann Vogelsang. Phil. Dr., Hoogleeraar aan de Polyt. School te Delft. Jaarboek der Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 1885, pp. 142—162.

1886. Ueber recente Lavaströme auf Java. Auszug einer briefliehen Mittheilung des Bergingenieurs R. Fennema zu Buitenzorg, Java. [1885.] Neues Jahrb. Mineral., 1886, I., Abhandl. pp. 87—89.

1887. Sur la détermination de la dureté des matières rocheuses. Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, III, 1887, pp. 108—129. — Neues Jahrb. Mineral., 1893, I., pp. 81 - 82. (Ref.)

1888. Quelques considérations sur l'origine des cratères-lacs (Maare) de l'Eifel. Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, IV, 1888, pp. 139—148. — Neues Jahrb. Mineral., 1893, I., pp. 82—84. (Ref.)

1890. Essai d'une méthode d'analyse qualitative microchimique. Annales de l'Ec. Polytechn. Delft, VI, 1890, pp. 82—176. — Beiträge zur mikrochemischen Analyse. Zeitschrift für analytische Chemie, 30, 1891, pp. 125—174. — Contributions to micro-chemical Analysis. Chemical News, LXIII, 1891, pp. 294, 303, LXIV, 1891, pp. 5, 32, 40, 52, 64, 76, 110, 123, 149, 159, 173, 183. — Reactionen für mikrochemische Mineralanalysen. Neues Jahrb. Mineral., 1891, VII. Beilage Bd., pp. 435—470.

Digitized by Google

1891. Observations sur la formation de cristaux mixtes. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., X, 1891, pp. 57—64, av. 1 pl. — Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VII, (1891), 1892, pp. 126—131, av. 1 pl.

—— Sur la structure microscopique et sur la trempe de l'acier et de la fonte. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., X, 1891, pp. 261—270, av. 1 pl. — Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VII, (1891), 1892, pp. 132—138, av. 1 pl.

1893. Over de structuur van gedegen goud. Amsterdam, Verslagen d. zittingen v. d. Wis- en Natuurkundige afdeeling d. Kon. Akademie v. Wetenschappen, II, 1893—94, p. 79.

—— Over de chemische constitutie van alliages. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., II, 1893—94, pp. 79—80.

1894. Expériences sur la formation de fissures, de cavités et noyaux pierreux dans les cônes de débris. [1892.] Archives Néerl., XXVII, 1894, pp. 149—172, av. 2 pl. — Versuche über Bildung von Spalten, Hohlräumen und Steinkernen in Schuttkegeln. Neues Jahrb. Mineral., 1894—95, IX. Beilage Bd., pp. 154—173, av. 2 pl.

—— Sur l'examen microchimique de la quinine. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XIII, 1894, pp. 1—12. — Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VIII, (1897), 1894, pp. 72—78.

—— Sur l'acier cementé, le ferrochrome, le ferrotungstène, l'acier chromé et l'acier tungstaté. (Avec M. A. R. van Linge.) Annales de l'Éc. Polytechn. Delft, VIII (1897), 1894, pp. 97—114. — Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XIII, 1894, pp. 155—182, av. 1 pl. — Ueber krystallisirte harte Verbindungen in Cementstahl und in Legirungen des Eisens mit Chrom, Wolfram und Mangan. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 33, 1894, pp. 513—533, av. 1 pl.

Digitized by Google

Over de samenstelling der alliages van ijzer met chromium en wolfram. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., II, 1893—94, pp. 151—152.

1894. Over de microchemische opsporing van alkaloïden. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., III, 1894—95, pp. 43—44.

1895. Over kunstmatig dichroïsme. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., IV, 1895—96, pp. 30—31.

1896. Zur mikrochemischen Unterscheidung von Cinchonidin und Homocinchonidin. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 35, 1896, pp. 133—143, av. 1 pl.

1897. Mittheilungen über einige mikrochemischen Reaktionen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VI, 1897—98, pp. 219—223.

1898. Verslag van de Commissie tot onderzoek naar de wijze waarop eene geologische kaart kan worden samengesteld, die aan de praktische eischen van landbouw en nijverheid voldoet. (Avec M. M. van Diesen, J. M. van Bemmelen, C. Lely et K. Martin.) [1897.] Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VI, 1897—98, pp. 338—354.

—— Chemisch en mikroskopisch onderzoek van antimoonhoudende kussenblokmetalen. (Avec M. H. Baucke.) Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VII, 1898—99, pp. 58—61. — On chemical and microscopical examination of antimonial alloys for axle boxes. (Avec M. H. Baucke.) Amsterdam, Proceedings Royal Academy of Sciences, I, 1898, pp. 35—38.

—— Ueber die Zusammensetzung und das Gefüge antimonhaltiger Lagermetalle. (Avec M. H. Baucke.) Baumaterialienkunde, IV, 1899, pp. 96—104, av. 9 fig.

—— [Die Mikrostructur von Lagermetallen.] Chemiker-Zeitung, Cöthen, 22, 1898, p. 982.

—— Over eenige anomalieën in het stelsel van Mendelejeff.

Digitized by Google

Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VII, 1898—99, pp. 170—173.

1898. Rede uitgesproken bij gelegenheid der opening van het Mikrochemisch Laboratorium der Polytechnische School te Delft, 14 October 1898. Delftsche Studenten-Almanak voor 1899, pp. 331—343.

1899. Over Isomorphie van Goud- en Kwikverbindingen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., VIII, 1899—1900, pp. 217—218. — On Isomorphous Compounds of Gold and Mercury. Amsterdam, Proceedings Royal Acad., II, 1899, p. 163.

1900. Sur la distinction microchimique des hydrocarbures du goudron de houille. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XIX, 1900, pp. 386—397, av. 2 pl.

—— Die Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., IX, 1900—01, pp. 328—331.

—— Over morphotropie onder antimonyl-tartraten van aniline en zijne homologen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., IX, 1900—01, pp. 372—373.

1901. Over mikrochemisch onderzoek van Cerietmetalen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., X, 1901—02, pp. 6—8.

—— Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalle der Ceriumgruppe. Archives Néerl., 2me Série VI, 1901, pp. 67—90, av. 1 pl.

—— Onderscheiding van vaste teerkoolwaterstoffen en de microchemische analyse van ruw anthraceen. Handelingen Ned. Natuur- en Geneeskundig Congres 1901, pp. 109—112.

1902. Sur la détermination des principales impuretés de l'anthracène. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XXI, 1902, pp. 252—253.

—— Mikrochemischer Nachweis von Alkylaminen. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 41, 1902, pp. 269—279. — Over

Digitized by Google

mikrochemische opsporing en onderscheiding van alkylamines. Amsterdam, Verslagen Kon Akad. v. Wetensch., X, 1901—02, pp. 736—738.

1902. Beiträge zur mikrochemischen Analyse organischer Verbindungen. Chemiker-Zeitung, Cöthen, 26, 1902, pp. 1125—1128, 1152—1155.

1903. Mikrochemischer Nachweis und Unterscheidung der Phenole. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 42, 1903, pp. 141—152.

—— Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der cerium- en yttriumgroep. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., XI, 1902—03, pp. 681—683. — L'action de quelques acides organiques sur les métaux du groupe de l'Yttrium et du Cérium. Recueil d. trav. chim. d. P.-B., XXIII, 1904, pp. 413—418.

—— p-Nitrophenylhydrazin als mikrochemisches Reagens. Chemiker-Zeitung, Cöthen, 27, 1903, p. 1105.

—— Ueber das Verhalten pflanzlicher und tierischer Fasern zu Teerfarbstoffen. Chemiker-Zeitung, Cöthen, 27, 1903, pp. 1252—1254. — [Une notice concernant ce sujet, en réponse à M. Ed. Justin—Mueller] Ibid., 28, 1904, p. 111. — Over het gedrag van plantaardige en dierlijke vezels tegenover teerkleurstoffen. Amsterdam, Verslagen Kon. Akad. van Wetensch., XII, 1903—04, pp. 295—300.

1904. Notes from the Microchemical Laboratory at Delft. The Iron and Steel Magazine, VIII, 1904, pp. 150—155. [1])

—— [Analyse de l'ouvrage de M. C. G. Hinrichs: First Course in Microchemical Analysis. St. Louis, Mo. New-York und Leipzig, London, Paris. 1904.] Chemiker-Zeitung, Cöthen, 28, 1904, p. 788.

---

[1]) Depuis 1900 M. Behrens compta parmi les collaborateurs du „Metallographist" et ensuite de l'„Iron and Steel Magazine".

Digitized by Google

1905. Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis organischer Basen. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 43, 1904, pp. 333—355.

—— [Rapport d'une analyse microscopique et microchimique d'un chapeau faisant partie du pivot d'un pont tournant.] [1904.] De Ingenieur, 20. 1905, pp. 17—18.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur quelques dérivés du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$ [1];

PAR *M.* LOUIS HENRY.

J'ai réalisé, en 1890 [2]), la synthèse du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$, le plus simple des nitriles-alcools, par l'addition de l'acide cyanhydrique HCN au méthanal $H_2C=O$ aq.

Le dérivé chlorhydrique de ce nitrile, en tant qu'alcool, était connu depuis assez longtemps déjà: c'est l'acétonitrile monochloré, $ClCH_2CN$, dont l'existence remonte à 1869 [3]).

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 8, pp. 895—906, 1904.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XIX (3), p. 350. — Voir mon mémoire: Sur les nitriles-alcools aliphatiques et leurs dérivés, dans le tome LVII (1898) des Mémoires in-8o.

[3]) C. Engler, Liebig's Annalen, etc., t. CXLIX, p. 304.

L'acétonitrile monochloré $NC—CH_2Cl$ s'obtient aisément par la déshydratation de l'acétamide monochlorée $ClCH_2—CO(NH_2)$ par l'anhydride phosphorique P_2O_5. On obtient un rendement plus avantageux en chassant le produit par une distillation sous pression raréfiée.

J'ajouterai encore que l'acétamide monochlorée s'obtient plus aisément par la réaction de NH_3aq sur le monochloro-acétate de méthyle $ClCH_2—CO(OCH_3)$ que sur le dérivé éthylique. Il faut éviter l'échauffement afin de sauvegarder le composant $ClCH_2$.

Digitized by Google

Le composant éther haloïde $H_2C—Cl$ jouit dans l'acétonitrile monochloré, à cause du voisinage immédiat du composant nitrile —CN, d'aptitudes réactionnelles bien autrement prononcées que celles qu'il manifeste dans le chlorure d'éthyle $H_3C—CH_2Cl$ [1]).

J'ai mis à profit cette circonstance pour préparer, il y a longtemps déjà, certains composés qu'il me paraît utile de faire connaître.

Et d'abord sa réaction sur les sels potassiques des acides gras.

J'ai déjà fait connaître autrefois [2]) la réaction de l'acétonitrile monochloré sur l'acétate potassique au sein de l'alcool. Il est préférable d'employer des sels secs C_nH_{2n+1}—COOK en l'absence de tout liquide dissolvant.

On opère dans un ballon surmonté d'un tube droit servant de réfrigérant pour la condensation éventuelle des vapeurs et l'on chauffe au bain d'air (appareil de von Babo).

On chasse le produit formé par une distillation sous pression raréfiée.

L'acétonitrile monochloré bouillant à 124°, sous la pression ordinaire, la réaction s'effectue rapidement. Les rendements sont satisfaisants.

Formiate nitrilo-glycolique

$NC—CH_2(CHO_2)$.

La préparation de ce corps a été réalisée à différentes fois. Voici le détail d'une de ces opérations:

---

[1]) Alors que leur mélange en quantités équimoléculaires est soumis à l'action d'un corps tel que NaI, $K—C_2H_3O_2$, etc., présenté en la quantité nécessaire pour réagir sur un seul $H_2C—Cl$, en vase clos en présence de l'alcool méthylique, on constate que l'acétonitrile $NC—CH_2Cl$ est seul atteint.

[2]) Voir mon mémoire cité plus haut.

Digitized by Google

25 grammes de Cl CH_2—CN ont été chauffés avec 30 grammes — donc un léger excès -- de K—CHO_2 fondu, en morceaux, et sec. Le formiate se gonfle, sa masse se délite et devient volumineuse. Après une demi-heure de chauffe, la réaction paraît terminée.

Le produit formé est chassé par une distillation sous pression raréfiée. C'est un liquide incolore, exhalant une odeur prussique. On en recueille 22 grammes; il en faudrait théoriquement 27 à 28. La presque totalité passe à une première distillation de 165° à 174° sous la pression ordinaire.

Le produit bout fixe à une seconde rectification à 172°—173° sous la pression de 759 millimètres.

On y a trouvé 16.11 et 16.23 % d'azote; la formule en demande 16.47 %.

Le formiate glycolique constitue un liquide incolore mobile, peu odorant.

Sa densité à 20° est égale à 1.182. Son indice de réfraction, à la même température (ligne du sodium dans l'appareil de Pulfrich), a été trouvé égal à 1.40918. Ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 17.77; le calcul conduit à 17.43.

Ce corps est insoluble dans l'eau, qui le décompose en ses générateurs, l'acide formique et le nitrile glycolique, mais moins rapidement qu'on pourrait le présumer. On peut en juger par ce qui suit: On a chauffé 0gr2824 de cet éther avec un grand excès d'eau. Après un quart d'heure de chauffe, le liquide insoluble avait disparu, mais la titration de l'acide formé a constaté que la décomposition n'était pas complète. Elle l'est devenue, après une nouvelle caléfaction, qui a été prolongée pendant une demi-heure, trop longtemps sans doute. Le poids moléculaire du produit, correspondant à la quantité d'acide mis en liberté et constaté par titration, a été trouvé égal à 83.70; le poids moléculaire théorique est 85.0.

Une autre fois, 10 grammes de cet éther formo-glyco-

Digitized by Google

lique ont été mélangés avec 10 grammes d'eau, soit 5 molécules. Après cinq minutes d'ébullition, le liquide insoluble avait disparu et la masse est restée homogène par le refroidissement. On a encore chauffé pendant une demi-heure. Le liquide saturé par du carbonate monosodique et traité par l'éther a laissé après expulsion de celui-ci un produit liquide, soluble dans l'eau, qui était du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$.

Cet éther subit aisément l'action de l'alcool méthylique. Il en résulte du formiate de méthyle $H_3C(CHO_2)$ et du nitrile glycolique, aisés à séparer par distillation. Voici le détail d'une opération de ce genre:

11 grammes de $NC—CH_2(CHO_2)$ ont été chauffés, en vase clos à 100°, pendant environ sept heures avec 40 grammes d'alcool méthylique sec, soit environ 10 molécules. Le liquide est resté incolore. A l'ouverture du tube, on constate une légère odeur prussique; sans doute qu'une partie de l'alcool $H_3C—OH$ a réagi à la façon d'un alcali pour scinder le noyau C_2.

$$NC—CH_2(CHO_2) + HOCH_3 = NCH + CH_2 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CHO_2 \end{matrix}$$

ou

$$CH_2 = O + CH_3(CHO_2).$$

A la distillation, le liquide commence à passer vers 35°. C'est du formiate de méthyle qui, avec H_2SO_4, fait effervescence et donne du gaz CO. Le thermomètre monte rapidement vers 60°, où il reste fixe pendant assez longtemps. La distillation ayant été continuée jusqu'à ce que le thermomètre marquât 100°, il est resté dans le ballon 7 à 8 grammes d'un produit soluble dans l'eau. Il en faudrait théoriquement 7 grammes pour $NC—CH_2(OH)$. Ce reste, distillé sous une pression de 35 millimètres, a passé presque en entier à 125°. C'est donc du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$.

Digitized by Google

Acétate nitrilo-glycolique
$NC—CH_2(C_2H_3O_2)$.

La réaction de l'acétonitrile monochloré sur l'acétate potassique sec et fondu s'accomplit rapidement et plus nettement qu'alors qu'on la réalise au sein de l'alcool [1]). La masse brunit faiblement. On extrait le produit par une distillation sous pression raréfiée. Le produit bout en très grande partie, du premier coup, à 179°—180°, sous la pression de 755 millimètres.

La densité de cet acétate à 20° est égale à 1.103.

Son indice de réfraction, à la même température, est 1.4107; d'où l'on déduit son pouvoir réfringent moléculaire:

Calculé	22.03
Trouvé	22.28.

La décomposition par l'eau de cet éther est aussi beaucoup moins facile qu'on ne pourrait le supposer, et en tout cas beaucoup plus dificile que celle du dérivé formique. Voici le détail d'une réaction de ce genre:

10 grammes de cet acétate glycolique nitrilé $NC—CH_2(C_2H_3O_2)$ ont été ajoutés à 10 grammes d'eau, ce qui correspond à 5 molécules environ. La masse a été soumise à l'ébullition dans un appareil à spirale réfrigérante. L'éther insoluble entre vite en dissolution à chaud. Après cinq heures d'ébullition, du liquide insoluble se précipitait encore par le refroidissement. La liqueur était devenue fortement acide. On a encore chauffé pendant cinq heures consécutives. Le liquide, fortement acide, ne manifestait aucune réaction avec le réactif de Nessler, donc absence de NH_3 et de sel ammoniacal; il n'exerçait non plus aucune réduction sur l'argent ammoniacal, donc pas de méthanal. Saturée par $KHCO_3$, la masse liquide, après une vive effervescence, laisse précipiter un liquide, insoluble. On

[1]) Voir mon mémoire cité plus haut.

Digitized by Google

traite le tout par l'éther. Après expulsion de celui-ci, il reste un liquide à odeur prussique qui n'est qu'en partie soluble dans l'eau: c'est un mélange de l'acétate primitif et du nitrile glycolique formé $NC—CH_2(OH)$, que K_2CO_3 expulse de sa solution aqueuse sous forme d'une couche insoluble surnageante.

Propionate nitrilo-glycolique
$NC—CH_2(C_3H_5O_2)$.

20 grammes de $NC—CH_2Cl$ ont été chauffés au bain d'air, avec un léger excès de propionate potassique, fondu en morceaux. Après une demi-heure, la réaction est terminée et l'on ne voit plus rien se condenser dans le tube réfrigérant.

Par distillation sous pression raréfiée, on recueille 26 à grammes de produit, ce qui correspond à un rendement intégral. Une seule distillation suffit pour obtenir un produit pur.

On y a trouvé 12.39 % d'azote; le calcul en demande 12.39 %.

Cet éther constitue un liquide incolore, mobile, peu odorant, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle.

Sa densité à 20° est égale à 1.062. Il bout, sous la pression de 759 millimètres, à 188°—189°.

Son indice de réfraction à 20° est 1.41662, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 26.68, alors que la théorie conduit à 26.63.

Butyrate nitrilo-glycolique normal
$NC—CH_2(C_4H_7O_2)$.

La réaction de l'acétonitrile monochloré sur le butyrate potassique normal, fondu, se passe avec la même régularité facile; 7 grammes de nitrile et 12 grammes de

Digitized by Google

sel ont été mis en réaction. Le rendement approche de l'intégralité.

On a trouvé dans cet éther 10.90 % d'azote; la théorie en demande 11.03.

C'est un liquide exhalant une faible odeur butyrique, insoluble dans l'eau et bouillant à 200°, sous la pression de 758 millimètres.

Son indice de réfraction à 20° est égal à 1.42131, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 31.53, alors que la théorie conduit à 31.28.

La comparaison de ces divers éthers cyanés entre eux et avec les éthers éthyliques correspondants permet de faire quelques remarques qui ne sont pas dénuées d'intérêt.

a) *Comparaison entre eux.*

La volatilité et la densité à l'état liquide éprouvent dans la série des modifications d'ordre inverse, diminution de volatilité et élévation graduelle du point d'ébullition, en même temps diminution graduelle de la densité.

$$NC—CH_2(C_nH_{2n-1}O_2).$$

	Ébullition.	Densité à 20°.
Formiate	172°	1.182
Acétate	180°	1.103
Propionate	188°	1.062
Butyrate	200°	1.021

b) *Comparaison avec les éthers éthyliques.*

Le groupement CN, correspondant à CH_3, représente une fraction du poids moléculaire d'autant moindre que celui-ci est plus considérable; aussi la différence qui sépare un éther de son correspondant cyané va-t-elle en s'affaiblissant à mesure que le poids moléculaire augmente.

$$\begin{array}{lll} H_2C—CH_2(CHO_2) & 74 & \\ & & > 11 \\ NC—CH_2(CHO_2) & 85 & \end{array} \qquad \begin{array}{ll} \text{Eb.} & 55° \\ & > + 117° \\ - & 172° \end{array}$$

$$11 = 14.86\ \%.$$

Digitized by Google

$H_3C—CH_2(C_2H_3O_2)$	88	Eb. 77°	103°
$NC—CH_2(C_2H_3O_2)$	99	— 180°	
	11		

11 = 12.50 %.

$H_3C—CH_2(C_3H_5O_2)$	102	Eb. 99°	89°
$NC—CH_2(C_3H_5O_2)$	113	— 188°	
	11		

11 = 10.78 %.

$H_3C—CH_2(C_4H_7O_2)$	116	Eb. 120°	80°
$NC—CH_2(C_4H_7O_2)$	127	— 200°	
	11		

11 = 9.48 %.

Dans mon mémoire Sur les nitriles alcools aliphatiques, etc., déjà cité dans le courant de cette note, j'ai décrit les alcools cyano-éthylique $CN—CH_2—CH_2(OH)$ et cyano-propylique $CN—(CH_2)_2—CH_2(OH)$, ainsi que leurs dérivés acétiques. Il n'est pas inutile de faire remarquer que c'est à l'étage C_2 dans les dérivés glycoliques que l'on observe les différences minima dans les points d'ébullition entre les dérivés $—CH_3$ et les dérivés nitrilés correspondants —CN.

$H_3C—CH_2(OH)$	Eb. 78°	+ 105°.
$NC—CH_2—(OH)$	— 183°	
$CH_3—CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 77°	103°
$CN—CH_3(C_2H_3O_2)$	— 180°	
$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 97°	125°—128°
$CN—CH_2—CH_2(OH)$	— 222°—225°	
$CH_3—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 99°	116°
$CN—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	— 215°	
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 116°	122°—124°
$CN—CH_2—CH_2—CH_2(OH$	— 238°—240°	
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb. 120°	117°.
$CN—CH_2—CH_2—CH_2(C_2H_3O_2)$	— 237°	

Digitized by Google

Cette différence tient évidemment au voisinage immédiat du composant $\underset{|}{CN}$ et $—CH_2(OH)$, $\underset{|}{CN}$ et $CH_2(C_2H_3O_2)$ à l'étage C_2.

J'avais espéré pouvoir faire connaître en même temps que les éthers nitrilo-glycoliques d'acides gras, l'éther simple du nitrile glycolique lui-même $(CN—CH_2)_2O$. Je ne suis pas encore parvenu à l'obtenir: peut-être réussirai-je à le former en faisant réagir l'oxyde de méthyle bi-bromé bi-primaire $(BrCH_2)_2O$, sur l'un ou l'autre cyanure métallique.

L'acétonitrile monochloré réagit aisément et vivement avec l'ammoniaque et les amines mono- et bi-substituées qui s'y rattachent. Sa réaction est la plus simple avec les bases imidées $HN—XX'$. Je me suis occupé surtout de celles-là [1]).

Je n'ai employé que la diéthylamine, la dipropylamine primaire, la di-isobutylamine et la pipéridine. Il en faut deux molécules pour une seule du nitrile chloré, la seconde reste en combinaison avec l'acide chlorhydrique formé. Alors que la réaction est réalisée au sein de l'éther, ce sel se sépare à l'état cristallin. Après l'expulsion de l'éther, on introduit la masse restante dans l'eau qui dissout le chlorhydrate et laisse l'amine cyanée formée sous forme d'huile insoluble.

Toutes ces bases cyanées $NC—CH_2—NX_2$ se font plus commodément et plus économiquement par la réaction des amines bi-substituées $HN—X_2$ sur le nitrile glycolique lui-même

$$NC—CH_2(OH) + NH—X_2 = NC—CH_2—NX_2 + HOH.$$

Dans ce cas, une seule molécule du composé ammoniacal suffit. Je m'occuperai de ces combinaisons dans un mémoire spécial consacré aux amines cyanées de diverse nature, produites à l'aide des nitriles-alcools, etc., pri-

---

[1]) Ces recherches datent de l'été de 1894.

Digitized by Google

maire comme $NC-CH_2(OH)$, secondaires, $NC-CH(OH)-$, et tertiaires, $NC-C(OH)<$. Je n'envisagerai ici ces composés qu'au point de vue de leur volatilité par rapport aux bases tertiaires éthyliques correspondantes, $(H_3C-CH_2)NX_2$

$H_3C-CH_2-N(CH_3)_2$ [1])	Eb.	28°— 30°	+ 110°
$NC-CH_2-N(CH_3)_2$	—	139°—140°	
$H_3C-CH_2-N(C_2H_5)_2$	Eb.	89°	+ 81°
$NC-CH_2-N(C_2H_5)_2$	—	170°	
$H_3C-CH_2-N(C_3H_7)_2$	Eb.	132°—134°	+ 70°
$NC-CH_2-N(C_3H_7)_2$	—	200°—202°	
$H_3C-CH_2-(N=C_5H_{10})$ [2])	Eb.	128°	82°
$NC-CH_2-(N=C_5H_{10})$	—	210°	

On voit qu'il en est ici comme dans les éthers éthyliques des acides gras: la cyanation du composant CH_3- changé en $CN-$ détermine une élévation dans le point d'ébullition, qui va en diminuant à mesure que s'élève le poids moléculaire [3]).

---

[1]) Produit de l'action de l'iodure d'éthyle H_3C-CH_2I sur la diméthylamine $NH(CH_3)aq$. (L. H.).

[2]) Pipéridique.

[3]) Le plus bel exemple d'un fait de ce genre nous est fourni par l'acétonitrile et ses dérivés chlorés sur lesquels j'ai déja attiré l'attention.

H_3C-CH_3	Eb.	— 85°	+ 167°
$NC-CH_3$	—	+ 82°	
H_3C-CH_2Cl	Eb.	12°	+ 112°
$NC-CH_2Cl$	—	124°	
$H_3C-CHCl_2$	Eb.	59°	53°
$NC-CHCl_2$	—	112°	
H_3C-CCl_3	Eb.	75°	+ 8°
$NC-CCl_3$	—	83°	

Digitized by Google

Je m'occuperai, dans une communication ultérieure, de la réaction de l'acétonitrile monochloré sur les dérivés sodés des alcools et divers composés métalliques se rattachant soit aux mercaptans, soit à certains produits renfermant le composant H_2C—Na, HC—Na ou —C—Na.

En terminant, j'aime à constater la part qui revient à mon assistant, M. Auguste de Wael, dans la partie expérimentale de ces recherches.

Digitized by Google

Sur l'éther amidé $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ [1],

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Au cours d'un article inséré dans le Bulletin de l'Académie pour 1900 [2]), intitulé: Sur les amino-alcools, je me suis occupé de la volatilité dans cette classe de composés à fonctions multiples. J'ai fait remarquer, notamment en ce qui concerne le dérivé en C_2, ce qu'ils présentent d'extraordinaire et en apparence d'exceptionnel sous ce rapport.

Le remplacement, vis-à-vis du carbone, de HO—, 17 en poids, par $—NH_2$, 16 en poids, ne modifie pas sensiblement le poids moléculaire, mais vu la différence considérable qu'il y a dans les points d'ébullition des hydrures de ces radicaux

$$\begin{array}{ll} H—OH & \text{Eb. } +100^c \\ H—NH_2 & \text{— — } 33^\circ \end{array} > 133^\circ,$$

la volatilité est profondément modifiée et le point d'ébullition notablement abaissé à la suite d'une substitution de ce genre

$$\begin{array}{ll} H_3C—CH_2(OH) & \text{Eb. } +78^\circ \\ H_3C—CH_2(NH_2) & \text{— } +19^\circ \end{array} > -59^\circ.$$

Il n'en est pas précisément ainsi dans le glycol éthylénique $(HO)CH_2—CH_2(OH)$. Quoique les deux groupe-

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), nos. 9—10, pp. 984—994, 1904.

[2]) Classe des sciences, pp. 584 et suivantes. Voir ce Rec. XX, p. 8.

Digitized by Google

ments —OH y soient parfaitement identiques, malgré leur différence de valeur fonctionnelle vis-à-vis de certains réactifs, leur remplacement successif par $—NH_2$ détermine, dans le point d'ébullition du composé primitif, des abaissements très notablement différents.

$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	Eb.	$+ 197°$	$> — 28°$
$(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$	—	$+ 171°$	$> — 55°$
$(H_2N)CH_2—CH_2(NH_2)$	—	$+ 116°$	

L'éthanol-amine $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$, éb. 171°, se fait donc remarquer par l'élévation relative de son point d'ébullition. Celle-ci apparaît avec un nouveau degré d'évidence, si l'on compare, au point de vue de leur volatilité respective, des dérivés correspondants en C_2 renfermant les composants $H_2C—Cl$ et $H_2C—NH_2$. Par suite de la différence de volatilité qui existe entre les hydrures des radicaux —Cl et $—NH_2$

$H—Cl$	Eb.	$— 83°7$	$> — 50°$ [1]),
$H—NH_2$	—	$— 33°$	

le remplacement de —Cl, vis-à-vis de C, par NH_2, a pour conséquence une élévation dans le point d'ébullition du composé primitif. Or, on observe sous ce rapport une différence considérable entre les dérivés chlorhydriques correspondants, de l'alcool et du glycol, et les dérivés amidés correspondants aussi.

$H_3C—CH_2Cl$	Eb.	$+ 12°$	$> + 7°$
$H_3C—CH_2(NH_2)$	—	$+ 19°$	
$(HO)CH_2—CH_2 . Cl$	Eb.	$+ 130°$	$> + 41°.$
$(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$	—	$+ 171°$	

Ce devrait être l'inverse, puisque l'on constate que l'élévation déterminée dans le point d'ébullition par cette substitution est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant

[1]) Th. Estreicher.

Digitized by Google

plus considérable que le poids moléculaire du dérivé chlorhydrique est plus faible [1]).

	Poids moléculaire.
$C_2H_5—Cl$	64.5
$C_2H_4(OH)Cl$	80.5

Le chlorure de propyle primaire $H_3C—CH_2—CH_2Cl$, qui a pour poids moléculaire 78.5, donc presque celui de la monochlorhydrine éthylénique, bout à 46°, alors que l'amine correspondante $H_3C—CH_2—CH_2(NH_2)$ bout seulement à 49°—50°.

J'avais attribué l'élévation extraordinaire du point d'ébullition de l'éthanol-amine à une réaction combinative du composant alcool $H_2C—OH$ avec le composant amine $H_2C—NH_2$, déterminant vraisemblablement une association polymoléculaire se résolvant à 171° en molécules simples $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$, ainsi que l'indique la densité de la vapeur. On sait, en effet, que les amines se combinent en s'échauffant, quoique moins fortement, avec les alcools libres de même qu'avec l'eau elle-même. Les amines ne se combinant pas, du moins pas d'une manière directement appré-

---

[1]) Voici ce qui se constate en fait:

$H_3C—Cl$	Eb. — 23°	> + 17°
$H_3C—NH_2$	— — 6°	
$H_3C—CH_2—Cl$	Eb. + 12°	> + 7°
$—CH_2—NH_2$	— + 19°	
$H_5C_2—CH_2—Cl$	Eb. + 46°	> + 3°
$—CH_2—NH_2$	— + 49°	
$H_7C_3—CH_2—Cl$	Eb. 78°	> + 2°
$—CH_2—NH_2$	— 76°	
$H_9C_4—CH_2Cl$	Eb. 107°	> — 4°.
$—CH_2—NH_2$	— 103°	

A partir de cet étage C_5, on voit même que la différence change de signe et devient négative. Les amines sont plus volatiles que les éthers chlorhydriques correspondants.

Digitized by Google

ciable, avec les éthers simples, j'avais annoncé que l'éther, amidé $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ ne présenterait pas dans son point d'ébullition le caractère extraordinaire que l'on constate dans l'éthanol-amine $(H_2N)CH_2—CH_2(OH)$, et que ses relations de volatilité avec d'autres dérivés en C_2 correspondants, et notamment avec la mono-chlorhydrine $(HO)CH_2—CH_2Cl$, se montreraient normales [1]).

L'un de mes élèves, M. Vekemans, s'est efforcé, l'an dernier, de vérifier cette supposition en appelant à l'existence l'éther amidé et d'autres composés analogues. Dans ce but, il a fait divers essais, notamment l'hydrogénation du nitrile éthyl-oxy-acétique $NC—CH_2(OC_2H)_5$, éb. 135°, composé que j'ai fait connaître autrefois [2]) et qui s'obtient aisément par la déshydratation de l'amide éthyl-oxy-acétique $(C_2H_5O)CH_2—CO(NH_2)$. Malheureusement, cette recherche est demeurée sans résultat: il paraîtrait que, sous l'influence de l'hydrogène naissant, le noyau C_2 se scinde en produisant deux composés mono carbonés.

Je me proposais de faire reprendre dans mon laboratoire cette question dans le courant de l'hiver prochain et d'utiliser dans ce but l'action de l'éther iodé primaire $ICH_2—CH_2(OC_2H_5)$, composé qui s'obtient sans grande difficulté, sur l'ammoniaque elle-même, mais j'ai appris, dans le dernier fascicule du Bulletin de la Société chimique de Berlin [3]), paru pendant les vacances, que M. L. Knorr avait préparé ce composé. Après des essais infructueux pour l'obtenir à l'aide de l'éthanol-amine $(H_2N)CH_2—CH_2(OH)$, il a réussi à le faire aisément par la réaction de l'éthyl-amine monochlorée ou monobromée primaire sur l'éthylate de sodium

$$(H_2N)CH_2—CH_2X + NaOC_2H_5 = NaX + (H_2N)CH_2 — CH_2(OC_2H_5).$$

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), p. 601, (1900).

[2]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XXXV (2), p. 211 (année 1873).

[3]) Tome XXXVII, page 3506· Fascicule paru le 24 septembre 1904.

Digitized by Google

L'amino-éther $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$, produit de cette réaction, constitue, selon M. L. Knorr, un liquide soluble dans l'eau, à odeur fortement ammoniacale et bouillant à 108°—109° sous la pression de 750 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. C'est précisément le point d'ébullition de l'éther chloré primaire correspondant $ClCH_2—CH_2(OC_2H_5)$ [1]).

Mes prévisions se sont ainsi trouvées parfaitement confirmées, et la régularité, si gravement troublée à l'étage C_2, quant à la volatilité relative dans les dérivés amido-hydroxylés, est rétablie dans les dérivés amido-éthyloxylés correspondants. C'est ce qui résultera à suffisance du rapprochement des points d'ébullition suivants:

a)	$H_3C—CH_2(OC_2H_5)$	Eb. 35°	> — 16°
	$H_3C—CH_2(NH_2)$	— 19°	
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$	Eb. 123°	> — 14° à 15°
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(NH_2)$	— 108°—109°	
b)	$H_3C—CH_2Cl$	Eb. + 12°	> + 7°
	$H_3C—CH_2(NH_2)$	— + 19°	
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2Cl$	Eb. 108°	> + 0°
	$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(NH_2)$	— 108°	
	$(C_2H_5O)CH_2—CH_2 . Cl$	Eb. 108°	+ 0°
	ou $C_4H_9OCl = 98.5$		
	$(C_2H_5O)CH_2 — CH_2(NH_2)$	— 108°	
	$C_5H_{11}Cl$	Eb. + 106°	— 3°.
	$= 106°5$		
	$C_5H_{11}(NH_2)$	— + 103°	

L'éther amidé bouillant à 108° s'éloigne extraordinairement de son dérivé hydroxylé sous le rapport de la volatilité.

---

[1]) Voir ma notice Sur les dérivés haloïdes primaires de l'éther ordinaire (Comptes rendus, t. C. p. 1007, année 1885).

Digitized by Google

L'examen de ce relevé permet de constater deux faits généraux :

1° La diminution progressive de la fusibilité attestée par l'élévation du point de fusion, à mesure que l'on s'élève plus haut dans l'échelle de carburation ;

2° Comme dans d'autres séries homologues, l'alternance de fusibilité entre les divers termes successifs, suivant que ceux-ci renferment dans leur molécule un nombre d'atomes de carbone pair ou impair, chaque terme impair étant relativement plus fusible que le terme pair immédiatement précédent, c'est-à-dire moins carboné.

Ce groupe total des glycols poly-méthyléniques normaux, $(HO)CH_2—(CH_2)^n—CH_2(OH)$, se constitue de deux séries partielles, l'une renfermant les divers termes à nombre pair d'atomes de carbone, l'autre ceux à nombre impair d'atomes de cet élément. De celle-ci, je ne puis rien dire, vu qu'elle est encore incomplète, un de ses termes faisant défaut, et la fusibilité d'un autre n'étant pas indiquée. Mais aucune indication ne manque pour la série paire. La voici telle qu'elle se présente dans son état actuel :

Etage.	Formule.	Fusion.	Différence.
C_2	$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	— 12°	
			+ 28°
C_4	$(HO)CH_2—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	+ 16°	
			+ 24°
C_6	$(HO)CH_2—(CH_2)_4—CH_2(OH)$	+ 40°– 41°	
			+ 23°
C_8	$(HO)CH_2—(CH_2)_6—CH_2(OH)$	+ 63°	
			+ 8°
C_{10}	$(HO)CH_2—(CH_2)_8—CH_2(OH)$	+ 71°6	

Les points de fusion s'élèvent dans cette série d'une manière progressive, et j'ajouterai régulière, de l'étage C_2 à l'étage C_8 inclus, l'addition du système biméthylénique $H_2C—CH_2$ déterminant une élévation dans le point de fusion de valeur correspondante, mais régulièrement décroissante à mesure que l'on s'élève plus haut dans l'échelle de carburation. Mais entre l'étage C_8 et l'étage

Digitized by Google

C_{10}, la modification dans la fusibilité prend une autre allure, et la différence entre les points de fusion diminue considérablement, de manière à n'être plus que le tiers de ce qu'elle est entre les deux termes précédents C_6 et C_8.

Il est intéressant de comparer, au point de vue de la variation de la fusibilité, la série des glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$ avec celle des acides bibasiques correspondants $(HO)CO—(CH_2)_n—CO(OH)$.

Les voici en regard l'une de l'autre:

Etage.	Glycols.		Acides.		Différence.
C_2	— 12°		+ 212°		+ 224°
		— 41°		— 80°	
C_3	— 53°		+ 132°		+ 185°
		+ 69°		+ 48°	
C_4	+ 16°		+ 180°		+ 164°
				— 82°	
C_5	"		+ 98°		
				+ 50°	
C_6	+ 41°		+ 148°		+ 107°
				— 45°	
C	"		+ 103°		
				+ 37°	
C_8	+ 63°		+ 140°		+ 77°
		— 20°		— 34°	
C_9	+ 43°5		+ 106°		62°
		+ 27°		+ 27°	
C_{10}	+ 71°		+ 133°		62°

On aperçoit tout d'abord, fait qui se passe d'explication tellement elle est évidente, que la différence de fusibilité entre un glycol et l'acide bibasique correspondant va en s'affaiblissant à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation: de 224° à l'étage C_2, elle tombe à 62° aux étages C_9 et C_{10}.

On aperçoit ensuite que ces deux séries se développent, quant à la fusibilité, sous des régimes fort différents, soit qu'on les considère dans leur ensemble, soit qu'on les considère entre des termes successifs aux divers étages de la série de carburation.

Digitized by Google

$(NH_2)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 171° > — 63°.
$(NH_2)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ — 108°

On n'observe nulle part à l'étage C_2 un abaissement du point d'ébullition aussi considérable du chef de la transformation du composant alcool $H_2\underset{|}{C}—OH$ en composant oxy-éthylé $H_2\underset{|}{C}—OC_2H_5$.

$H_3C—CH_2(OH)$ Eb. 78° > — 43°
$H_3C—CH_2(OC_2H_5)$ — 35°

$ClCH_2—CH_2(OH)$ Eb. 130° > — 22°
$ClCH_2—CH_2(OC_2H_5)$ — 108°

$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 135° > — 12°.
$(H_5C_2O)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ — 123°

Dans le système bi-carboné général $(X)CH_2—CH_2(OH)$, le remplacement de l'hydroxyle—OH par le groupement équivalent oxy-éthyle $—OC_2H_5$ a pour conséquence générale un abaissement dans le point d'ébullition. Son importance dépend de deux circonstances principales:

a) Du poids du groupement X du fragment $X—\underset{|}{C}H_2$ de ce système. Cet abaissement est d'une manière générale, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus faible que ce groupement X a lui-même un poids plus considérable.

A ce titre, il est au maximum, d'une manière absolue, dans l'alcool éthylique $(H)CH_2—CH_2(OH)$; d'une manière relative, quand on considère les alcools homologues $(C_nH_{2n+1})H_2C—CH_2(OH)$, dans l'alcool propylique $(H_3C)CH_2—CH_2(OH)$

$(H)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 78° > — 43°
$CH_2(OC_2H_5)$ — 35°

$(H_3C)CH_2—CH_2(OH)$ Eb. 97° > — 33°
$CH_2(OC_2H_5)$ — 64°

Digitized by Google

$(H_5C)CH_2—CH_2(OH)$	Eb. 116°	— 24°.
$CH_2(OC_2H_5)$	— 92°	
etc.	etc.	

b) De la nature de ce groupement X. Quelques exemples mettront ce fait suffisamment en lumière.

1° Groupements X, fonctionnellement équivalents, mais différents de poids et d'énergie chimique.

Cl $CH_2—CH_2(OH)$ (35.5)	Eb. 130°	— 22°
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 108°	
Br $CH_2—CH_2(OH)$ (80)	Eb. 149°—150°	— 20°—22°.
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 128°—129°	

2° Poids presque semblables, mais différence fonctionnelle.

$(HO)CH_2—CH_2(OH)$ (17)	Eb. 197°	— 62°
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 135°	
$(NH_2)CH_2—CH_2(OH)$ (16)	Eb. 171°	— 63°
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 108°	
$(CH_3)CH_2—CH_2(OH)$ (15)	Eb. 97°	— 35°.
$—CH_2(OC_2H_5)$	— 64°	

On voit ici à l'évidence (*a*) qu'il s'exerce une action combinative entre les radicaux —OH et $—NH_2$ qui n'existe pas entre ces radicaux et les radicaux $—CH_3$ et $—OC_2H_5$.

2° Que cette action paraît s'exercer avec une énergie approximativement égale entre —OH et —OH lui-même d'une part, et entre —OH et $—NH_2$ d'autre part.

La comparaison des densités à l'état liquide de divers de ces dérivés correspondants permet de constater d'une manière intéressante la réaction combinative du composant $(HO)CH_2$ alcool sur le composant $(NH_2)CH_2$ amine dans l'éthanol-amine.

Digitized by Google

Le remplacement de HO— dans les alcools par $—NH_2$ détermine une diminution dans la densité à l'état liquide. Elle a la valeur suivante à l'étage C_3, entre l'alcool propylique normal et la propylamine:

	Densité.
$(\underset{15}{H_3C})—CH_2—CH_2(OH)$	0.8066 à 15°
$—CH_2(NH_2)$	0.7222 à 15°
Différence:	0.0844

Entre le glycol éthylénique et l'éthanol-amine, cette différence n'est plus que le quart de la précédente.

$(\underset{16}{HO})CH_2—CH_2(OH)$	1.043 à 20°
$—CH_2(NH_2)$	1.022 à 20°
Différence:	0.021

Mais entre l'éthanol-amine et l'éthylène-diamine, où cette réaction combinative n'existe plus, cette différence de densité prend une valeur considérable, presque la moitié plus forte que celle que l'on constate entre l'alcool propylique et la propylamine.

$(\underset{16}{H_2N})CH_2—CH_2(OH)$	1.022 à 20°
$—CH_2(NH_2)$	0.902 à 15° [1])
Différence:	0.120

Ces chiffres 0.0844, 0.021 et 0.120 sont sensiblement dans les rapports 4, 1 et 6.

On peut prévoir que la différence de densité entre $(C_2H_5O)CH_2—CH_2(OH)$ et $(C_2H_5O)CH_2—CH_2(NH_2)$ sera plus considérable que celle que l'on constate entre $(HO)CH_2—CH_2(OH)$ et $(HO)CH_2—CH_2(NH_2)$.

C'est un point que je ne suis pas à même de préciser en fait, M. L. Knorr n'indiquant pas la densité de son éther amidé $(C_2H_5O)CH_2—CH_2(NH_2)$.

---

[1]) Kraut. La densité pour 20° n'est pas indiquée. Étant encore plus faible, peut-être deviendrait-elle 0.126 ou 6 fois 0.021.

Digitized by Google

Sur la fusibilité dans la série des glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2-(CH_2)_n-CH_2(OH)$ [1],

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Je me suis occupé à diverses reprises de la variation alternante de certaines propriétés physiques telles que la fusibilité, la solubilité, la volatilité et même l'aspect extérieur dans les séries des dérivés aliphatiques normaux $\geqslant C-(CH_2)_n-C \leqslant$ [2].

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), no. 12, 1142—1149, 1904.

[2]) En voici la liste:

a) Communications insérées dans les COMPTES RENDUS de l'Académie des sciences de Paris:

1° Sur la fusibilité dans la série oxalique, t. XCIX, p. 1157; t. C, p. 60 (année 1885).

2° Sur les nitriles pyrotartrique et succinique normaux, t. C. p. 742 (année 1885).

3° Sur les amides du groupe oxalo-adipique, t. C, p. 943 (année 1885).

4° Sur le nitrile malonique, t. CII, p. 1394 (année 1886).

5° Sur les dinitriles normaux, t. CII, p. 1481 (année 1886).

b) Dans le Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, Classe des sciences:

1° Sur l'alternance de volatilité dans la série des chlorures acides normaux $C_nH_{2n+1}-COCl$, p. 63 (année 1890). — Voir ce Recueil XVIII, p. 247.

2° Sur l'alternance de volatilité dans la série des diamines normales et primaires $(H_2N)CH_2-(CH_2)_n-CH_2(NH_2)$. p. 795 (année 1900). — Voir ce Recueil XX, p, 1.

3° Sur le dinitrile adipique $(CH_2)_n-(CN)_2$, p. 367 (année 1901). Voir ce Recueil XXI, p. 1.

Digitized by Google

Les plus simples, parmi ces séries, sont celles des dérivés bi-primaires $\acute{X}CH_2—(CH_2)_n—CH_2\acute{X}$, et dans ceux-ci, il n'en est pas de plus intéressants, à tous les points de vue, que les glycols de la formule générale $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$.

Restreint pendant très longtemps à ses deux premiers termes, en C_2 et en C_3, les glycols éthylénique $(HO)CH_2—CH_2(OH)$ et triméthylénique $(HO)CH_2—CH_2—CH_2(OH)$, le groupe de ces composés s'est considérablement développé dans le courant de ces dernières années: sauf le terme en C_7, le glycol pimélique $(HO)CH_2—(CH_2)_5—CH_2(OH)$, il est complet jusqu'à l'étage C_{10} inclus. On doit regretter toutefois que le point de fusion du glycol glutarique ou penta-méthylénique $(H_2C)_3—(CH_2—OH)_2$ n'ait pas encore pu être indiqué par son auteur, M. l'abbé J. Hamonet.

Quoi qu'il en soit, voici la série complète de ces composés, avec leurs points de fusion, telle qu'elle existe en ce moment.

Etage.	Formule.	Point de fusion.
C_2	$(HO)CH_2—CH_2(OH)$	— 12° [1])
C_3	$(HO)CH_2—(CH_2)_1—CH_2(OH)$	— 53° [2])

[1]) Le point de fusion du glycol éthylénique n'a pas été indiqué par l'auteur de ce composé, Ad. Wurtz. Je me suis occupé de le déterminer au cours d'un travail, fait il y a longtemps déjà et que je n'ai pas encore publié, sur la fusibilité relative des composés $\geqslant C—C \leqslant$ et $\geqslant C—CH_2—C \leqslant$. Je trouve dans mes notes qu'un échantillon de glycol $C_2H_4(OH)_2$, qui avait bouilli d'une manière constante à 200°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur, sous la pression de 764 millimètres, cristallisait en lamelles dans un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'éther, et fondait fixe à 14°8. J'ai trouvé d'autres fois —14°5 et —15° pour le point de fusion.

En 1885, G. Bouchardat a indiqué —11°5 pour le point de fusion du glycol ordinaire. Tout récemment, en 1899, MM. Ladenburg et Krügel ont indiqué —17°4.

Le chiffre de Bouchardat a été confirmé par M. De Forcrand. C'est celui que j'ai choisi, en l'arrondissant (—12°), comme étant le plus élevé.

[2]) Détermination personnelle. Le point de fusion de $(H_2C)_3—(OH)_2$ n'est jusqu'ici indiqué nulle part.

Digitized by Google

Etage.	Formule.	Point de fusion.
C_4	$(HO)CH_2—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	+ 16° [1])
C_5	$(HO)CH_2—(CH_2)_3—CH_2(OH)$	— [2])
C_6	$(HO)CH_2—(CH_2)_4—CH_2(OH)$	+ 41° [3])
C_7	. . . . .	
C_8	$(HO)CH_2—(CH_2)_6—CH_2(OH)$	+ 63° [4])
C_9	$(HO)CH_2—(CH_2)_7—CH_2(OH)$	+ 45°5 [5])
C_{10}	$(HO)CH_2—(CH_2)_8—CH_2(OH)$	+ 71°5 [6])

[1]) C'est le point de fusion indiqué par M. l'abbé Hamonet, qui a obtenu, le premier, le glycol succinique à l'état de pureté.

Avant la publication du mémoire de mon savant collègue de l'Institut catholique de Paris, j'avais obtenu ce composé par la réaction de l'acide azoteux sur l'alcool amido-butylique normal $(H_2N)CH_2—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$, dérivé de l'alcool cyano-butylique correspondant $NC—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$. Mon produit était moins pur que celui de M. l'abbé Hamonet et renfermait probablement, comme cela arrive parfois, un peu de dérivé secondaire $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2(OH)$.

[2]) Ce produit a pour auteur M. l'abbé Hamonet. „Refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il prend, dit-il, l'aspect d'un solide amorphe, mais sans présenter de traces de cristallisation."

[3]) Le glycol hexaméthylénique ou adipique $(CH_2)_6—(OH)_2$ a été mis au jour aussi par M. l'abbé Hamonet, au cours de ses remarquables études synthétiques sur les glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$. Il lui attribue 42° pour point de fusion. (Comptes rendus, etc, 23 janvier 1903.)

Deux méthodes analogues de préparation des glycols ont été proposées et réalisées simultanément, ou à peu près, dans ces derniers temps:

a) L'une consiste dans la réduction hydrogénée des diamides, $C_nH_{2n}—(CO—NH_2)_2$.

Elle a été mise en pratique dans le laboratoire de M. le professeur Lieben, à Vienne, par MM. E. Loebl et R. Scheuble.

b) L'autre consiste dans la réduction, hydrogénée aussi, des éthers méthylique, etc., des acides bibasiques. Elle a pour auteur M. L. Bouveault.

[4]) Détermination de MM. L. Bouveault et G. Blanc (Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXXI, p. 1204 [1904]. MM. Loebl et Scheuble indiquent 60°.

[5]) R. Scheuble et Loebl, De la réduction de l'amide azélaïque. (Monatshefte, etc., t. XXV [1904], p. 1085.) Les auteurs indiquent 45°5.

[6]) Détermination de MM. Bouveault et Blanc (Bulletin de la Société chimique de Paris, p. 1205). MM. Loebl et Scheuble indiquent 70°.

Digitized by Google

Dans la série des glycols, la fusibilité, comme je l'ai déjà dit, diminue à mesure que l'on s'élève dans la série de carburation. Il n'en est pas ainsi dans la série des acides, l'acide en C_8 présente en effet une fusibilité à peu de chose près la même que celle de l'acide en C_{10}. Au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série, le caractère hydrocarbure du composant $(CH_2)_n$ de la molécule tend à prendre dans celle ci une influence de plus en plus considérable. Il est assez remarquable qu'entre le terme en C_9 et le terme en C_{10} dans chacune de ces séries existe une différence de fusibilité, non seulement de même ordre général ou de même signe, ce qui était à prévoir, mais de même valeur.

La comparaison des deux séries, paires, glycols et acides, est particulièrement intéressante à faire remarquer au double point de vue que j'ai signalé plus haut.

C_2	— 12°	+ 28°	212°	— 32°
C_4	+ 16°	+ 25°	180°	— 32°
C_6	+ 41°	+ 22°	148°	— 8°
C_8	+ 63°	+ 8°	140°	— 7°
C_{10}	+ 71°		133°	

A des différences en plus dans la série des glycols correspondent, dans la série des acides, des différences en moins. Ces différences d'ordres divers diminuent de valeur alors que l'on s'élève dans l'échelle de carburation, mais plutôt dans la série des acides que dans celle des glycols, pour arriver à la même valeur absolue à peu près entre les étages C_8 et C_{10}. Il y a là une coïncidence fort remarquable, qui tendrait à faire croire qu'entre ces étages le composant $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ bi-méthylénique a la même valeur dans la molécule totale.

Digitized by Google

En complétant et en précisant nos connaissances sous ce rapport, le temps — et l'on peut prévoir qu'il ne devra pas être bien long — nous permettra de préciser aussi et de mieux comprendre les relations curieuses qui existent, sous le rapport des températures où ils prennent l'état liquide, entre les divers termes de ces séries de dérivés symétriques $>C—(CH_2)_n—C<$.

Digitized by Google

191

Sur les alcools secondaires normaux en C_9 [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

Communication préliminaire.

Je me suis occupé précédemment de déterminer l'influence qu'exerce sur la volatilité des composés isomères le déplacement des radicaux fonctionnels dans les chaînes carbonées normales [2])

$$CH_3—CH_2—CH_2 \ldots\ldots\ldots CH_2—CH_2—CH_3.$$

Malheureusement les faits connus jusqu'ici ne sont pas suffisants, soit parce qu'ils manquent parfois de précision, soit parce qu'ils sont trop peu nombreux, pour résoudre cette question générale d'une manière satisfaisante. L'intérêt qu'elle présente m'a engagé à y revenir.

Ce n'est qu'à partir de l'étage C_5 qu'il existe des isomères de cette nature —CHX, les groupements terminaux —CH_3 restant intacts; leur nombre va dès lors en augmentant à mesure que la chaîne carbonée $(H_2C)_n$ est plus longue: deux sont possibles en C_5, trois en C_7, quatre en C_9, cinq en C_{11}, et ainsi de suite.

J'ai cru que l'étude des dérivés en C_9 se présentait dans les conditions les plus favorables; le nombre en est déjà assez notable; en outre, ce sont ceux qui m'ont paru les plus faciles à appeler à l'existence et dont l'examen peut

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), no. 1, pp. 19—22, 1905.

[2]) Sur l'isomérie dans les dérivés des chaînes carbonées normales —CH_2—CH_2 . . . CH_2—CH_2— (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XIX, 3e sér., p. 339 [année 1890].)

Digitized by Google

se faire avec le plus de chances d'exactitude dans les mesures.

Ces dérivés —CHX en général se rattachent directement à des alcools —CH(OH), qui en sont les représentants principaux et, dans la plupart des cas, les points de départ.

Le nonane normal étant

$$H_3C-\underset{\alpha}{CH_2}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH_2}-\underset{\delta}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$H_3C-\underset{\alpha}{CH_2}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH_2}-\underset{\delta}{CH_2}-C_4H_9$$

les quatre alcools secondaires —CH(OH) suivants lui correspondent:

1° Un symétrique, le dérivé δ, le di-butyl-carbinol normal

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\delta}{CH(OH)}-C_4H_9;$$

2° Trois dissymétriques: le dérivé α d'abord, le méthyl heptyl-carbinol

$$H_3C-\underset{\alpha}{CH(OH)}-CH_2-CH_2-CH_2-C_4H_9;$$

le dérivé β ensuite, ou l'éthyl-hexyl-carbinol

$$H_3C-CH_2-\underset{\beta}{CH(OH)}-CH_2-CH_2-C_4H_9;$$

le dérivé γ enfin, ou le propyl-amyl-carbinol normal

$$H_3C-CH_2-CH_2-\underset{\gamma}{CH(OH)}-CH_2-C_4H_9.$$

Parmi les méthodes diverses qui permettent de faire des alcools secondaires en général et auxquelles on peut s'adresser pour obtenir ces alcools en C_9 en particulier, s'offre comme la plus avantageuse, par la facilité de son exécution, la certitude de son résultat et l'élévation de son rendement, la réaction des composés halo-magnésiens C_nH_{2n+1}—MgX (Br ou I) sur les aldéhydes aliphatiques C_nH_{2n+1}—CHO, comme suit:

Digitized by Google

1° Dérivé α, réaction de C_7H_{15} . Mg . Br sur CH_3—CHO;

2° Dérivé β; réaction de H_5C_2 . Mg . Br. sur l'oenanthol $H_{13}C_6$—CHO;

3° Dérivé γ; réaction de $H_{11}C_5$. Mg . Br normal et primaire sur l'aldéhyde butyrique normale H_3C—CH_2—CH_2—CHO;

4° Dérivé δ; réaction de H_9C_4 . Mg . Br normal et primaire sur l'aldéhyde amylique normale H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CHO.

On voit que ces quatre alcools C_9H_{19}—OH se partagent quant à leur formation, en deux séries: la première comprenant α et β, la seconde γ et δ. Dans chacune d'elles, l'aldéhyde et le dérivé halo-magnésien alternent quant à leur teneur en carbone.

J'ai eu la satisfaction de trouver dans quatre de mes élèves, qui se préparent au doctorat en sciences chimiques, des collaborateurs de bonne volonté pour accomplir cette tâche tout entière. Elle est en bonne voie d'exécution [1]) dans mon laboratoire et même déjà passablement avancée en ce moment. J'ai la confiance de pouvoir présenter à l'Academie, dans le courant de cette année, le résultat des recherches entreprises dans cette direction par MM. Gérard, Malengreau, Pexsters et Van Gysegem, avec un zèle éclairé auquel je me plais à rendre hommage dès à présent.

Avant de terminer, je ne puis m'empêcher de constater combien a été heureusement inspiré le législateur de 1890 en rétablissant la dissertation inaugurale parmi les épreuves qui conduisent au grade de docteur en sciences. Je me félicite hautement de n'avoir pas été étranger à cette mesure, qui exerce une influence si salutaire sur la production scientifique dans notre pays, spécialement au point de vue des études chimiques.

---

[1]) Ces quatre alcools, C_9H_{19}—OH, faits aujourd'hui ont sensiblement même point d'ébullition, 194° sous la pression ordinaire.

L. H. (Mai 1905.)

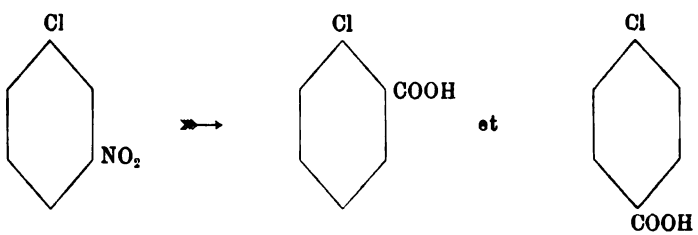
Digitized by Google

L'action du cyanure de potassium sur le sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique,

PAR *M.* M. HOLLEMAN.

Introduction.

Il y a une trentaine d'années que VON RICHTER [1]) a démontré que le métachloronitrobenzène exposé à l'action du cyanure de potassium échange le groupe nitro pour un atome d'hydrogène et qu'en même temps un groupe cyanogène (carboxyle) substitue l'hydrogène de l'atome de carbone en position ortho quant à celui qui a porté le complexe nitro. Ainsi les acides ortho- et parachlorobenzoïques prennent naissance:



seulement avec un mauvais rendement, la plus grande partie du composé nitro étant résinifiée.

Afin d'étudier ce procès de plus près, on a soumis le sel de potassium de l'acide m. nitrobenzénesulfonique à l'action du cyanure, en supposant d'une part que le groupe sulfonique, lié au noyau benzénique, exerce sur un groupe

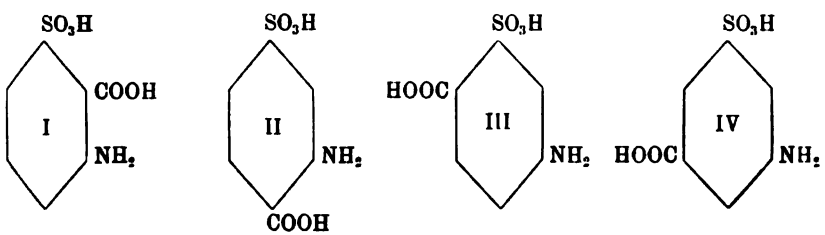
---

[1]) B. **4**, 21, 461, 553; **7**, 1145; **8**, 1418.

Digitized by Google

nitro une influence semblable à celle d'un atome d'halogène, d'autre part que les produits qui pourraient se former d'un tel acide seraient tous cristallisables, à cause de la grande facilité avec laquelle les sels des acides sulfoniques se prennent en général en cristaux.

Le nitrobenzène sulfoné est aisément attaqué par le cyanure de potassium en solution aqueuse. La réaction fait naître cinq produits cristallisables et une résine très soluble; la seconde supposition qui avait été faite n'est donc pas d'accord avec la réalité. Les principaux corps cristallins isolés sont l'acide parasulfobenzoïque et l'acide orthosulfobenzoïque, les trois autres des acides aminosulfobenzoïques. Quatre isomères de ceux-ci sont possibles, en admettant que les groupes nitro (transformés en amido) et sulfonique aient gardé la position qu'ils avaient dans l'acide nitrobenzènesulfonique:

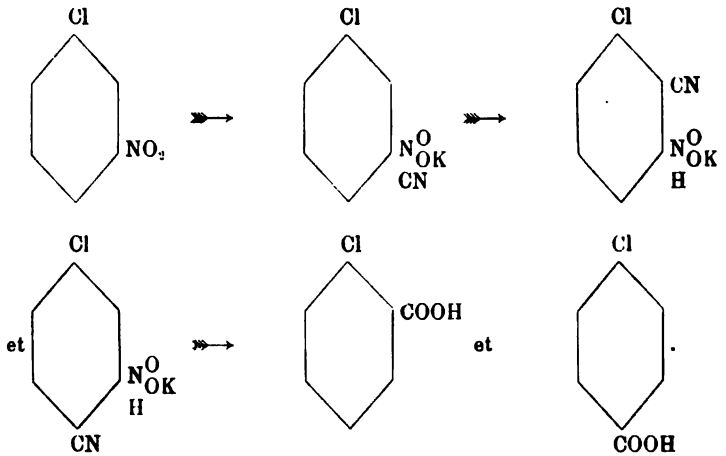


Deux des amino-acides gagnés montrent en solution diluée une très belle fluorescence en bleu, c'est pour cela que je les considère comme dérivés sulfonés de l'acide anthranilique (formule I et II); l'un deux est, autant qu'on peut en juger, identique avec un acide de la formule II, préparé de l'acide nitro correspondant.

Que peut on conclure de la formation de ces acides sulfo-anthraniliques? Lobry de Bruyn [1]) a prononcé l'hypothèse, en s'appuyant sur les recherches de MM. Hantzsch et Kissel, que les réactions observées par von Richter ont lieu de la manière suivante:

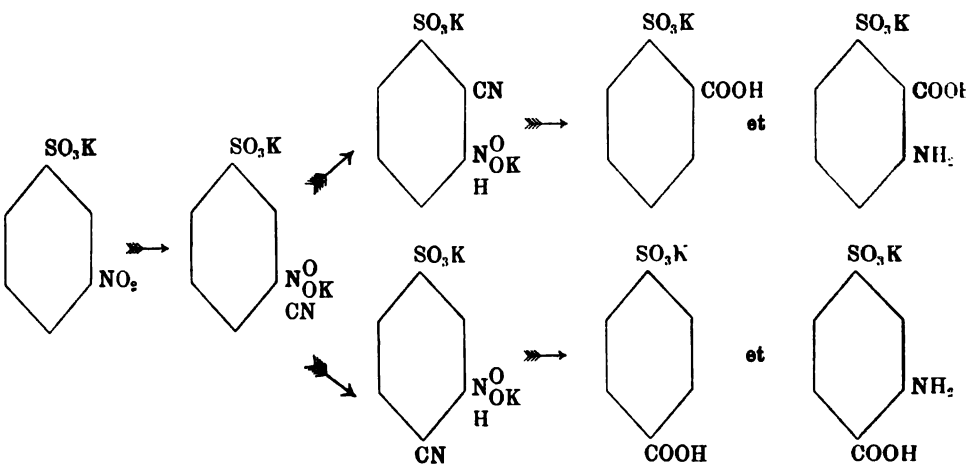
[1]) Ce Rec. 23, 60.

Digitized by Google



c'est à dire que l'entrée du groupe cyanogène dans le noyau benzénique s'effectue avant que l'azote du groupe nitro n'en sorte.

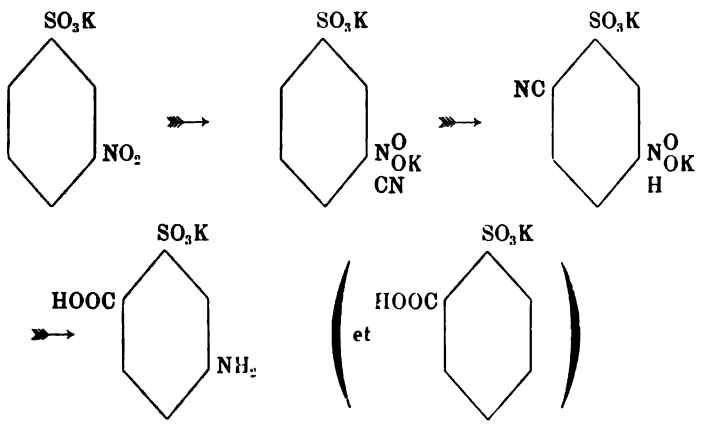
Cette théorie, appliquée au cas étudié ici, fait voir d'où proviennent les acides sulfo-anthraniliques en question; ils peuvent être nés sous l'influence réductrice du milieu sur les corps de la troisième phase du procès supposé [1])



[1]) Si le groupe amino était entré par substitution dans le noyau benzénique par suite d'une action quelconque de l'ammoniaque provenant de la décomposition partielle du cyanure de potassium, sur les

Digitized by Google

et rendent donc par leur présence sa justesse plus probable. Quand au troisième acide aminosulfonique mentionné, qui n'est pas fluorescent en solution, il doit avoir la structure III ou IV (voir plus haut). La formule IV étant à rejeter comme très invraisemblable, la formule III reste seule. Elle prouve que l'échange du groupe cyanogène lié à l'azote du radical nitro contre de l'hydrogène a lieu non seulement avec les atomes d'hydrogène vicinaux, mais qu'encore elle s'effectue avec celui en position para. Le procès formulé plus haut est donc à compléter par les symboles:



Etant donné une réduction du groupe nitro en amino en solution alcaline, il était probable qu'on trouverait aussi des dérivés azoxyques parmi les produits de la réaction. On n'a cependant pas réussi à les isoler, ni comme tels, ni comme composés hydraziniques, qui cristallisent cependant bien en général à ce qu'on sait, quand ils contiennent un groupe acide sulfonique libre.

---

produits qui donnent naissance aux acides sulfobenzoïques, on aurait dû trouver une plus grande quantité des amino-acides en chauffant le nitrobenzène sulfoné avec du cyanure en solution fortement ammoniacale. L'expérience a montré cependant que ceci n'est point le cas.

Digitized by Google

Partie expérimentale.

Préparation du sel de potassium de l'acide m. nitrobenzènesulfonique.

225 gr. de nitrobenzène sont dissous dans 900 gr. d'acide sulfurique fumant à 8 % d'anhydride, et chauffés pendant quelques heures à 150°—160°. Après refroidissement on verse dans 600 c.c. d'eau et laisse en repos à 0° pendant une trentaine d'heures, puis l'on sépare à la trompe les cristaux bien formés de l'acide sulfonique de leur liqueur-mère; on les lave avec un peu d'acide chlorhydrique concentré et froid, ce qui rend la masse presque incolore. Celle-ci est alors dissoute dans de l'eau et filtrée pour éloigner un peu d'une matière finement cristallisée (la sulfone?), puis versée dans une solution bouillante et saturée à froid de chlorure de potassium. On obtient ainsi 300 gr. du sel désiré pur, soit un rendement de presque 70 % de la théorie.

De même que ce composé, le sel de potassium de l'acide nitrotoluènesulfonique ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$) fut traité avec du cyanure de potassium. Pour sa préparation on partait de 240 gr. d'orthonitrotoluène; cette quantité se dissout sous dégagement de chaleur, suffisant pour terminer la réaction, dans 900 gr. d'acide sulfurique fumant, contenant 8 % d'anhydride. Abandonnée à 0° à elle-même après l'avoir mélangée à 600 c.c. d'eau, la liqueur sépare l'acide sulfonique en fins cristaux, qu'on traite de la manière décrite en haut; le rendement est aussi de 70 %. Le sel de potassium de l'acide orthonitrotoluènesulfonique cristallise en jolies lamelles, qui ne contiennent pas de l'eau de cristallisation. Le point de fusion de la sulfamide correspondante fut trouvé à 142°.5; Otto et Gruber indiquent 128°.

Réaction avec le cyanure de potassium.

On a commencé par opérer dans un autoclave (muni d'un robinet pour pouvoir laisser échapper le gaz qui se développe pendant la réaction.) Il fut chargé plusieurs fois

Digitized by Google

de 37.5 gr. du sel de potassium de l'acide nitrobenzène-sulfonique, de 30 gr. de cyanure et de 90 c.c. d'eau, et chauffé pendant environ cinq heures de 190—200°. La réaction est alors terminée et les sels sont entrés en solution avec une couleur brune foncée. Pour isoler les produits formés on a acidulé la liqueur obtenue avec un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, qui précipite beaucoup de chlorure de potassium; ensuite on a concentré dans le vide et laissé cristalliser.

Quand le sel acide de l'acide parasulfobenzoïque s'est séparé on filtre et on évapore la liqueur mère à basse pression jusqu'à siccité pour éliminer tout à fait l'acide chlorhydrique ajouté; le reste est dissous dans peu d'eau; abandonnée à elle-même, cette solution sépare d'abord de fins cristaux du sel acide de l'acide orthosulfobenzoïque, qui sont recueillis, puis un mélange cristallin contenant une partie des acides aminosulfobenzoïques.

Une autre partie de ceux-ci peut être gagnée après avoir dilué la solution sirupeuse restante avec un mélange d'alcool et d'éther (2 sur 1), qui en précipite une résine dont il a été impossible d'isoler des corps purs. C'est encore avec de l'alcool et de l'éther qu'on purifie la première fraction des acides aminosulfobenzoïques, qui sont enfin isolés l'un de l'autre en traitant leur mélange pulvérisé avec de l'eau, qui laisse l'acide ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 6$) à peu près indissous pendant que les deux autres acides sont séparés par une cristallisation fractionnée. L'acide vicinal est plus soluble que son isomère; celui-là est obtenu en conglomérats d'aiguilles fines, celui-ci en petits cristaux d'apparence rhombique. La fluorescence en bleu que montre leur solution diluée est aussi bien enlevée par de l'alcali que par de l'acide minéral.

Les sels des acides sulfobenzoïques peuvent être débarrassés d'une matière colorée et rendus purs en les faisant bouillir avec de l'acide nitrique (p. s. 1.4).

Environ 40—45 % du corps nitro mis en réaction est

Digitized by Google

regagné en produits cristallins, les acides aminosulfoniques n'en forment qu'une petite partie.

Après avoir reconnu que la réaction décrite avec le cyanure de potassium s'accomplit déjà à des températures beaucoup plus basses que celles qui ont été mentionnées ci-dessus, et qu'on peut impunément diminuer la quantité du cyanure, elle a été effectuée de la manière suivante:

100 gr. du sel de potassium de l'acide nitrobenzènesulfonique sont introduits dans une solution de 40 gr. de cyanure de potassium dans 250 c.c. d'eau. Sitôt qu'on commence à chauffer le mélange une réaction se trahit par la coloration en brun du liquide; le point d'ébullition atteint, on peut observer un dégagement régulier d'un gaz incombustible, qui n'est absorbé ni par de l'eau ni par de la potasse caustique, et qui éteint le copeau de bois brûlant; c'est donc évidemment de l'azote; sa quantité s'élève à environ 6.5 L.

Après avoir fait bouillir au réfrigérant ascendant pendant 4 à 5 heures, le dégagement de gaz cesse; déjà avant ce temps tout le sel de l'acide sulfonique est entré en solution; la couleur de celle-ci est devenue brun-rougeâtre foncé. Pour en isoler les deux acides sulfobenzoïques on y ajoute 60 gr. d'acide chlorhydrique concentré et l'on évapore jusqu'à ce qu'une couche de cristaux se dépose à la surface; après refroidissement on trouve une cristallisation des sels acides des deux acides sulfobenzoïques, mélangée avec du chlorure de potassium. On essore à la trompe et recristallise dans de l'eau chaude, d'où se déposent d'abord de petits cristaux du sel de l'acide parasulfobenzoïque (15 % de la théorie), puis après concentration le sel de l'acide orthosulfobenzoïque de même environ 15 % [1]); le chlorure reste en solution.

La liqueur-mère obtenue d'abord contient, outre une grande quantité de résine, des amines, car elle se laisse diazoter

[1]) Si l'on réussit à améliorer le rendement en acide orthosulfobenzoïque, la réaction simple qui le fait naître aura peut-être de la valeur pour la fabrication technique de la saccharine.

Digitized by Google

et combiner alors avec la diméthylaniline; fortement diluée elle montre une fluorescence en bleu. Elle ne contient que peu de carbonate; 25 c.c. des 275 c.c., représentant toute la quantité de liquide, perdirent 0.2780 gr. de CO_2, ce qui prouve que peu d'isocyanate a été formé dans le cours de la réaction; une réduction n'a donc pas sensiblement eu lieu.

La résine, qui peut être précipitée et purifiée par de l'alcool, et dont la solution jaune montre une fluorescence en vert, est de réaction acide et très stable envers les alcalis; elle n'est pas décomposée à ce qu'il paraît par un mélange concentré de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, mais perd du monoxyde de carbone et de l'acide carbonique sous l'action de l'acide chlorhydrique à 180°. Chauffée sur une lame de platine elle brûle lentement en laissant des cendres.

D'où vient le dégagement d'azote mentionné plus haut? En voici une explication bien simple: du nitrite provenant de la décomposition du corps nitro réagit avec les sels d'ammonium formés dans le cours du procès. Seulement il est étonnant qu'une addition de 25 gr. de potasse caustique au mélange bouillant n'influence ni qualitativement, ni quantitativement cet épanchement de gaz.

(Il est à remarquer que l'alcali favorise la formation de résine).

Examen des produits obtenus.

1°. Produits formés de 180—200°.

a. Le sel acide de potassium de l'acide parasulfobenzoïque.

0.9136 gr. perdirent de 115—120° 0.1186 gr. d'eau; le sel fut ensuite dissous dans 100 c.c. d'eau; 25 c.c. de cette solution exigèrent pour la neutralisation 16.4 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N.

0.4811 gr. donnèrent, traités avec de l'acide sulfurique, 0.1476 gr de K_2SO_4.

Trouvé: H_2O 12.98 %, K 13.75 %; p. mol. 278.5.
Calculé pour $C_7H_5SO_5K + 2\,H_2O$: H_2O 13.00 %, K 14.08 %; p. mol. 276.

La présence du soufre fut démontrée qualitativement. Fondu avec de la potasse caustique en excès, le sel acide

Digitized by Google

donna de l'acide p. oxybenzoïque, point de fusion 210°; un échantillon mélangé avec de l'acide p. oxybenzoïque d'une autre provenance fondait aussi à 210°. Pour établir définitivement la structure para du sel, 10 gr. en furent fondus avec 10 gr. de formiate de sodium [1]); l'acide ainsi obtenu se volatilisait sans se fondre; son éther méthylique, préparé de son chlorure [2]) (tiré de l'acide avec du pentachlorure de phosphore) et sublimé fondait à 140°, ainsi que SCHWANERT [3]) l'indique pour l'éther diméthyliqne de l'acide téréphtalique.

b. Le sel acide de potassium de l'acide orthosulfobenzoïque.

Il est exempt d'eau de cristallisation; il fond en le chauffant sur une lame de platine, ce qui le distingue de son isomère para.

Titrage:

25 c.c. d'une solution de 0.4695 gr. dans 100 c.c. d'eau neutralisent 9.65 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N; poids moléculaire

Trouvé: 243.3

Calculé pour $C_7H_5SO_3K$: 241.—

En fondant le sel avec de la potasse caustique l'acide salicylique prend naissance, reconnaissable à sa réaction avec le sesquichlorure de fer et à son point de fusion: 155—156°.

Pour mettre sa structure hors de doute 5 gr. du sel furent transformés dans la sulfimide (la saccharine) par la méthode de MM. LIST et STEIN [4]). On obtint 1 gr. du corps désiré, qui avait une saveur sucrée très prononcée. Point de fusion 220°.

c. L'acide aminosulfobenzoique ($SO_3H : NH_2 : COOH$ = 1 : 3 : 4). Il se décompose sans se fondre en le chauffant sur une lame de platine; il est peu soluble dans de l'eau froide, la solution diluée possède une fluorescence en bleu. Il se laisse

[1]) V. MEYER, Ann. **156**, 275.

[2]) VON BAEYER, Ann. **245**, 140.

[3]) Ann. **132**, 269.

[4]) B. **31**, 1648.

Digitized by Google

diazoter et combiner alors avec la diméthylaniline sous formation d'un composé de la couleur de l'hélianthine. On peut le titrer:

20 c.c. d'une solution de 0.1942 gr. dans 50 c.c. d'eau exigèrent pour la neutralisation 13.2 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N (indicateur: la phénolphtaléine).

Dosage de l'azote: 0.4239 gr. donnèrent 22 c.c. d'azote à 12° et 768 m.m.

Poids moléculaire trouvé: 236, azote 6.2 %;
Calculé pour $C_7H_7SO_5N + H_2O$ p. m.: 235, azote 6.0 %.

d. L'acide aminosulfobenzoïque vicinal ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 2$). Réactions comme celles de l'acide 1. 3. 4. Il devient résineux quand on évapore sa solution plusieurs fois à sec; il cristallise en conglomérats de fines aiguilles. Par un accident une partie en fut perdue, et un dosage d'azote ne put pas avoir lieu.

Titrage:

20 c.c. de 50 c.c. contenant 0.1942 gr. sont neutralisés par 12.1 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N; poids moléculaire

Trouvé: 257.
Calculé pour $C_7H_7SO_5N + 2\,H_2O$: 253.

e. L'acide aminosulfobenzoïque ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 6$). Il montre les mêmes réactions que les isomères précédents, seulement comme il a été déjà dit, sa solution n'est pas fluorescente. Il cristallise en fines aiguilles.

Titrage et dosage de l'azote:

20 c.c. d'une solution de 0.2251 gr. dans 50 c.c. d'eau sont neutralisés par 15.3 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N.

0.3387 gr. ont donné 17.0 c.c. d'azote à 10° et 769 m.m.

Trouvé: p. mol. 235.4, azote 6.1 %;
Calculé pour $C_7H_7SO_5N + H_2O$: p. 235, azote 6.0 %.

2°. Produits formés à 100°.

a. Le sel acide de potassium de l'acide p. sulfobenzoïque.

0.5015 gr. neutralisent 36.4 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;
Poids moléculaire trouvé: 276,
Calculé pour $C_7H_5SO_5K + 2\,H_2O$: 276.

La diamide $C_6H_4\begin{matrix}SO_2NH_2\\CONH_2\end{matrix}$ préparée du sel avec du phosphore pentachloré et de l'ammoniaque fondait à 230°.

Digitized by Google

b. Le sel acide de l'acide orthosulfobenzoïque.

0.6805 gr. sont neutralisés par 56.4 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;
Poids moléculaire trouvé: 241.3,
Calculé pour $C_7H_5SO_5K$: 240;

Une partie du sel fut transformée avec du pentachlorure de phosphore et du carbonate d'ammonium en sulfimide [1]). La liqueur-mère de celle-ci, évaporée à sec, laissa un résidu, qui donne avec du PCl_5 un corps, cristallisant bien dans de l'éther: l'orthocyanobenzènesulfochlorure.

Point de fusion de la sulfimide 220°; elle avait la saveur caractéristique.

Le sulfochlorure fondait à 69°—70°. M. Jesurun indique de même 69°—70°; dosage d'azote: 0.2873 gr. ont donné 16.7 c.c. d'azote à 8° et 775 m.m.

Trouvé: 7.16 % N.
Calculé pour $C_7H_4O_2SNCl$: 6.95 %.

Comme on le disait (p. 198), l'acide nitrotoluènesulfonique ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$) a été aussi exposé à l'action du cyanure de potassium (à 100°). Une réaction a bien lieu, mais on n'a pas étudié davantage le produit formé, à cause de son aspect très résineux.

La m. nitrobenzènesulfonamide qui est, soit dit en passant, soluble dans de l'ammoniaque réagit aussi avec le cyanure de potassium à 100° sous dégagement d'azote. En acidulant le produit de la réaction il se précipite une résine. On la fait bouillir avec de l'eau et l'on extrait la liqueur refroidie et filtrée avec de l'éther. Celle-ci dépose une matière d'une saveur faiblement douce avec une fluorescence en bleu en solution aqueuse. Elle ne fut pas examinée plus amplement.

Afin de pouvoir étudier les propriétés des acides o. et p. sulfobenzoïques et d'un acide sulfo-anthranilique, je les ai préparés, et de la façon suivante.

L'acide p. sulfobenzoïque.

Quand on a dissous à chaud 240 gr. de toluène dans 550 gr.

---

[1]) B. **31**, 1648.

Digitized by Google

d'acide sulfurique à 8 % d'anhydride, on se procure l'acide paratoluènesulfonique matière première pour la préparation de l'acide p. sulfobenzoïque pur, en tenant la liqueur acide, mélangée à 220 c.c. d'eau, pendant une nuit à 0°. Essoré à la trompe l'acide cristallisé est lavé avec peu d'acide chlorhydrique concentré et froid; il est alors presque incolore. 250 Gr. de ce produit, contenant d'après un titrage 180 gr. d'acide, soit environ un gramme molécule (172 gr.) de l'acide toluènesulfonique, furent dissous dans 3.5 L. d'eau, neutralisés avec du carbonate de de potassium, puis oxydés en ajoutant peu à peu et en agitant continuellenent, à la liqueur chaude qui se trouve dans une grande capsule, 318 gr. (2 mol.) de permanganate de potassium. L'oxydation terminée on filtre et l'on acidule avec de l'acide chlorhydrique la liqueur chauffée, qui dépose en refroidissant le sel acide de l'acide parasulfobenzoïque en grande pureté. Le rendement est à peu près quantitatif.

Dosage du poids moléculaire par titrage:
Un quart de 0.8062 gr. est neutralisé par 14.6 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;
Poids moléculaire trouvé: 276,
Calculé pour $C_7H_5SO_5K + 2\,H_2O$: 276.

L'acide orthosulfobenzoïque.

Point de départ était le p. nitrotoluène, qui fut sulfoné, réduit, diazoté, puis réduit jusqu'à l'hydrazine; celle-ci fut oxydée avec du sulfate de cuivre, puis oxydée à son radical méthyle; les deux premières opérations ont été combinées.

68.5 Gr. de paranitrotoluène sont dissous dans 175 gr. d'acide sulfurique à 8 % d'anhydride en chauffant un peu, puis versés dans environ 600 c.c. d'eau contenant encore 20 c.c. d'acide sulfurique. On laisse couler goutte à goutte ce mélange acide dans un ballon, contenant 105 gr. de poussière de zinc dans 100 c.c. d'eau tout en agitant mécaniquement. On maintient la température pendant la réduction au-dessous de 15°. Bientôt l'acide aminotoluènesulfonique, peu soluble dans de l'eau froide, commence à se

Digitized by Google

déposer en petits cristaux. Quand tout l'acide nitro est ajouté on jette le produit de réduction brut sur le filtre, et on le recristallise dans un peu d'eau bouillante acidulée, qui le dépose sitôt que la température s'abaisse.

On obtient ainsi 78.5 gr. d'amino-acide séché à l'air, soit un rendement calculé sur le nitrotoluène de 76.5 % de la théorie.

Titrage:
0.4859 gr. sont neutralisés par 47 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N.
Poids moléculaire trouvé: 206.7.
Calculé pour $C_7H_9SO_3N + H_2O$: 205 [1]).

La diazotation et la réduction jusqu'à l'hydrazine furent effectuées ainsi: 103 gr. ($^1/_2$ mol.) de l'amino-acide sont mis en solution par 25 gr. de soude caustique dans 300 c.c. d'eau, puis on y ajoute 40 gr. de nitrite de sodium. Cette liqueur est versée sous refroidissement dans 300 c.c. d'eau, contenant 65 gr. d'acide sulfurique de 90 %, et mélangée alors avec une solution de 275 gr. de sulfite de sodium frais, dans 550 c.c. d'eau.

En chauffant jusqu'à l'ébullition la réduction, commencée par le sulfite, est terminée avec un peu de poudre de zinc et d'acide acétique. Après filtration on acidule avec un tiers du volume en acide chlorhydrique concentré. Bientôt

---

[1]) On a encore essayé de réduire l'acide p. nitrotoluènesulfonique avec de l'acide sulfureux libre. Dans ce but 8 gr. du dit acide sulfonique furent dissous dans 100 c.c. d'eau, contenant 16 gr. de SO_2; la solution fut introduite dans une bouteille qui fut fermée et abandonnée à elle-même pendant environ trois mois. Après ce temps une jolie cristallisation de l'acide aminotoluènesulfonique s'était formée, dont la quantité augmentait lentement; son poids après environ 6 mois était de 2.5 gr.

Titrage: 0.2122 gr. neutralisaient 20.5 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;
Poids moléculaire trouvé: 206,
Calculé pour $C_7H_9O_3SN + H_2O$: 205.

Une tentative pour transformer avec le même agent réducteur le m. dinitrobenzène en nitraniline en chauffant les deux corps en solution aqueuse ou alcoolique pendant cinq heures à 150°, ne réussit pas. L'influence de catalyseurs n'a pas été examinée.

Digitized by Google

l'hydrazine se dépose en jolies lamelles. On la fait égoutter sur de la laine de verre et la lave avec de l'eau froide jusqu'à la disparition des sels inorganiques. Le rendement est de 70 à 80 % de la théorie [1]).

Le changement de l'hydrazine en acide ortho-sulfobenzoïque peut se faire ainsi. On en ajoute peu à peu 30 gr. à une solution bouillante de 50 gr. de sulfate de cuivre dans 300 c.c. d'eau. La transformation en acide orthotoluènesulfonique terminée (8 gr. de cuivre métallique se déposent) on précipite l'excès de cuivre avec de l'hydrogène sulfuré, puis on oxyde avec du permanganate comme il a été décrit pour l'acide parasulfobenzoïque. Après avoir débarrassé le liquide du bioxyde de manganèse on concentre sur le bain-marie jusqu'à la formation d'une couche cristalline de sulfate de potassium, qui se dépose seul et presque entièrement en laissant refroidir la liqueur. L'oxydation restant fort incomplète, une nouvelle concentration donne le sel de potassium de l'acide orthotoluènesulfonique inaltéré. Après filtration on ajoute à la liqueur alcaline de l'acide chlorhydrique; le sel neutre de l'acide orthosulfobenzoïque est décomposé et le sel acide se dépose, pendant que du chlorure de potassium reste en solution.

Préparation de l'acide sulfo-anthranilique (SO_3H: NH_2 : $COOH = 1:3:4$). On est parti de l'acide nitrotoluènesulfonique ($SO_3H : NO_2 : CH_3 = 1:3:4$). M. Hart [2]) a oxydé

[1]) En répétant les expériences de Gallinek et v. Richter (B. **18**, 3172), qui ont trouvé que la phénylhydrazine et l'orthotolylhydrazine se laissent sulfoner avec une extrême facilité, mais qu'au contraire la paratolylhydrazine ne donne pas de composé définissable avec de l'acide sulfurique, les mêmes résultats furent obtenus. Les savants nommés tirent de leur recherche la conclusion, que la sulfonation des hydrazines s'effectue facilement, en général, quand la place en position para au reste azoté est libre. Cependant la métatolylhydrazineneme donna pas d'acide sulfonique ($CH_3 : N_2H_3 : SO_3H = 1:3:6$), qui eût pu servir à préparer l'acide orthotoluènesulfonique, mais des produits amorphes complexes. Quand la m. tolylhydrazine n'est pas exempte d'isomères, l'acide sulfurique la transforme en une belle matière colorante ressemblant à la fuchsine.

[2]) Am. **1**, 352.

Digitized by Google

son sel de calcium avec du permanganate. En répétant cette expérience avec le sel de potassium, une réaction était à peine perceptible en solution alcaline, pendant qu'acidulée, une partie resta inaltérée et une autre fut brûlée entièrement.

On peut atteindre d'assez bons résultats en employant de l'acide nitrique comme oxydant pour l'acide sulfonique libre (pour la préparation de celui-ci voir p. 198). On fait bouillir le sulfo-acide pendant environ 60 heures avec quatre fois son poids en acide nitrique (p. s. 1.35), et l'on évapore ensuite la plus grande partie du dernier. Alors on dilue avec de l'eau et neutralise avec du carbonate de potassium. De cette solution, on obtient d'abord une cristallisation du sel de l'acide nitrotoluènesulfonique inalteré et du nitrate de potassium, puis en acidulant après une filtration, le sel acide de l'acide nitrosulfonique ($SO_3H : NO_2 : COOH = 1 : 3 : 4$) se dépose. L'acide nitrique est réduit jusqu'au monoxyde d'azote.

Titrage:

25 c.c. d'une solution de 0.6858 gr. (séchés à 125°) dans 100 c.c. d'eau sont neutralisés par 11.85 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;

Poids moléculaire trouvé: 289.5,

Calculé pour $C_7H_4O_7NSK$: 285.

Cet acide, réduit avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, donne facilement l'acide sulfo-anthranilique ($SO_3H : NH_2 : COOH = 1 : 3 : 4$); comme le même acide, obtenu dans la réaction entre le nitrobenzène sulfoné et le cyanure de potassium, il cristallise avec une molécule d'eau.

Détermination du poids moléculaire:

0.2566 gr. neutralisent 44.25 c.c. de baryte $^1/_{20}$ N;

Trouvé: 232,

Calculé pour $C_7H_7O_5SN + H_2O$: 235.

Groningue, Février 1905.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts.

(*Septième communication*).

Action du soufre et des chlorures de soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium,

PAR *M.* I. BOESEKEN.

Dans une communication antérieure [1]) j'ai indiqué que, quand les deux corps qui sont condensés sous l'influence du catalyseur ne se combinent pas avec celui-ci, tandis que le corps obtenu forme un produit d'addition avec le chlorure d'aluminium, il faut une molécule de ce chlorure pour achever la condensation:

$$R.Cl + C_6H_6 + (AlCl_3) = R.C_6H_5.AlCl_3 + HCl.$$

I. *La synthèse du chlorure de triphénylméthane.*

Un tel cas se présente dans la synthèse du chlorure de triphénylméthyle par le tétrachlorure de carbone et le benzène.

J'ai fait bouillir le tétrachlorure, soigneusement fractionné et séché, avec le chlorure aluminique pendant 10 heures, sans que le chlorure organique ait été altéré. Jusqu'à la dernière goutte il passa à 74°. Le chlorure

---

[1]) Ce Recueil (v. Sixième Comm.) XXIV, 6.

Digitized by Google

aluminique s'était coloré superficiellement, probablement par quelque impureté du chlorure de carbone. Le chlorure aluminique est insoluble dans le chlorure carbonique.

Quand on verse 81 gr. du tétrachlorure de carbone (1 mol.), dilués avec leur poids de benzène, dans du benzène en excès (350 gr.), dans lequel est suspendu une molécule (68 gr.) du catalyseur, récemment préparé et finement pulvérisé, en maintenant la température à environ 30°, la réaction a lieu très régulièrement. Le chlorure d'aluminium diminue et il se forme une couche liquide brun foncé. A la fin de la réaction le catalyseur a entièrement disparu; une nouvelle quantité reste inattaquée. Après refroidissement la couche inférieure se prend bientôt en masse; c'est le produit d'addition $(C_6H_5)_3\,Cl\,.\,AlCl_3$, dont le rendement est théorique, car en faisant bouillir quelque temps avec de l'eau acidulée j'en ai obtenu 118 gr. de triphénylcarbinol (calculé 121 gr.) [1]).

II. *L'action des chlorures de soufre sur le benzène en présence du chlorure aluminique.*

Les deux chlorures de soufre S_2Cl_2 et SCl_2 se combinent de même très difficilement avec le chlorure d'aluminium, tandis que le produit de la réaction, le diphénylsulfure, forme facilement une combinaison additionnelle. Les deux réactions peuvent être représentées par les équations:

$$S_2Cl_2 + C_6H_6 + (AlCl_3) = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl + S$$
$$SCl_2 + C_6H_6 + (AlCl_3) = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl$$

Ces deux réactions s'écoulent à peu près quantitativement, surtout quand on opère à basse température. Elles nous montrent de nouveau que le soufre dans les combinaisons organiques ressemble à l'oxygène: comme les dérivés oxygénés le sulfure aromatique forme aisément un produit d'addition avec le chlorure d'aluminium.

[1]) Norris et Sanders. Centr. Blatt 1901 I p. 463. Gomberg B. 1900 p. 3144.

Digitized by Google

En second lieu la séparation nette et quantitative de la moitié du soufre du chlorure S_2Cl_2, tandis que les deux groupes phényle se combinent à l'autre atome, est une nouvelle preuve de la constitution dissymétrique du protochlorure de soufre [1]):

$$\begin{array}{l} ClSCl \\ \| \\ S \end{array} + 2\,C_6H_6 = (C_6H_5)_2\,S + 2\,HCl + S.$$

Si la constitution était symétrique, à savoir Cl S-S-Cl, on pourrait s'attendre à la formation du disulfure de phényle $C_6H_5S_2C_6H_5$. On peut aisément montrer qu'il ne se forme pas de trace de ce corps, car en faisant bouillir le produit obtenu avec de l'acide nitrique fumant, on n'obtient pas d'acide sulfonique. M. Blanksma [2]) a montré, qu'on peut trouver de très petites quantités des disulfures benzéniques par cette opération. Il est intéressant que sous l'influence d'atomes métalliques comme le sodium, le soufre reste bivalent [2]) envers l'oxygène et le fluor devient tétra ou hexavalent, tandis que la valence envers le chlore est douteuse. La seule combinaison, stable jusqu'à 100°, est le protochlorure de soufre, dans lequel un des atomes de soufre est bi-l'autre quadrivalent.

Quant à la deuxième réaction, je l'ai donnée sous la forme la plus simple, en admettant que le chlorure de soufre serait SCl_2. Dans une recherche physico-chimique MM. Ruff et Fischer [3]) aboutissent à la conclusion que ce chlorure n'existe pas, mais que le corps avec 69 % de chlore serait un mélange de S_2Cl_2, SCl_4 et Cl_2. M. Aten [4]), qui a amplement étudié ce chlorure, a cependant prouvé que ce

---

[1]) Lippmann et Pollak. B. 1901 p. 2767.

[2]) J. J. Blanksma. Thèse. (Edit. T. H. de Bussy Amsterdam) p. 31.

[3]) O. Ruff et G. Fischer B. 1903 p. 418.

[4]) A. H. W. Aten. Thèse. (Edit. P. J. Out Zaandijk). v. a. B. 1904 p. 4513.

Digitized by Google

liquide rouge foncé, qu'on obtient en chlorurant le soufre, contient à basse température une quantité considérable de SCl_2.

Les produits formés dans la réaction de Friedel et Crafts à 0° ne sont pas une preuve directe de la présence du dichlorure, ils rendent pourtant son existence plus probable. Quand le chlorure de 69 % de chlore serait un mélange équimoléculaire de SCl_4 et S_2Cl_2, les deux réactions suivantes auraient lieu:

$$S_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5\,S\,C_6H_5 + 2\,HCl + S.$$
$$SCl_4 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5\,S\,C_6H_5 + 2\,HCl + Cl_2$$

le chlore et le soufre resteraient donc dans la même proportion.

Mais le chlore agit si énergiquement sur le benzène en présence du catalyseur, qu'il serait très remarquable, qu'il ne se forme à 0° que des traces de chlorobenzène, surtout quand on considère que la concentration du benzène envers le chlore est beaucoup plus grande que celle du soufre.

Et en outre, quand on laisse la température s'élever, pendant la réaction, jusqu'à 60°, on obtient des quantités considérables de chlorobenzène et la masse devient bleu foncé par l'action du soufre (v. ci-dessous). A cette température le chlorure de soufre agit donc certainement comme un mélange des deux autres chlorures (resp. avec du chlore libre), ce qui est en accord avec les recherches de M. Aten (l. c.), qui trouva qu'à cette température la dissociation est beaucoup plus grande qu'à 0°.

Enfin pour compléter cette recherche, j'ai étudié l'action du soufre lui-même sur le benzène en présence du catalyseur. J'avais été frappé du fait que M.M. Friedel et Crafts [1]) avaient employé une si grande quantité du chlorure d'aluminium pour achever la condensation, c. à d. 130 gr. sur 80 gr. de soufre, mais moi aussi j'ai constaté que ces quantités sont nécessaires.

---

[1]) Friedel et Crafts. Ann Chim. et Phys. VI (14) p. 437.

Digitized by Google

Pour obtenir une idée plus précise de la réaction j'ai évité une distillation avant que les produits fussent suffisamment purifiés, parce que les corps sulfurés ont, même dans le vide, un point d'ébullition très élevé; à ce point, surtout quand il y a encore du soufre libre, des produits secondaires, tels que le thiophénol [1]) se forment. C'est ainsi que j'ai trouvé que les produits de la réaction sont presque exclusivement le sulfure de phényle $(C_6H_5)_2S$, le thianthrène $(C_6H_4)_2S_2$ et l'acide sulfhydrique.

On peut supposer que le thianthrène est un produit secondaire, qui se forme par l'action du soufre sur le sulfure phénylique, et une pareille action a certainement lieu, mais quand on emploie du diphénylsulfure pur, l'action du soufre à 80° est très lente tandis que la formation du thianthrène pendant l'action sur le benzène est très abondante. Il est donc plus probable que le thianthrène est aussi un produit primaire de la réaction.

Quand on opère avec un excès de benzène, les quantités moléculaires des deux sulfures aromatiques sont environ de deux $(C_6H_5)_2S$ sur un $(C_6H_4)_2S_2$.

Les deux sulfures se combinent avec le chlorure aluminique; la combinaison du sulfure phénylique est incolore; avec le thianthrène ce produit est bleu-foncé presque noir.

(C'est pourquoi le benzène bouillant se colore immediatement en bleu avec le soufre et le chlorure d'aluminium, et que les chlorures de soufre, SCl_2 aussi bien que S_2Cl_2, donnent à 50° une telle coloration (v. ci-dessus) [2]). La condensation peut donc être représentée par l'équation: [3])

$$S_8 + 6\,C_6H_6 + 3\,AlCl_3 = 2\,(C_6H_5)_2S.AlCl_3 + (C_6H_4)_2S_2.AlCl_3 + 4\,H_2S.$$

[1]) Friedel et Crafts. Ann Chim. et Phys. VI (14) p. 437.

[2]) Les hydrocarbures aromatiques contenant presque toujours du soufre, il n'est pas étonnant que ces colorations sont observées souvent pendant cette condensation.

[3]) En donnant cette équation je ne veux pas nier tout à fait la possibilité d'une formation successive des sulfures.

Digitized by Google

Partie expérimentale.

Pour purifier le chlorure de soufre S_2Cl_2 j'ai distillé quelques fois à pression réduite le produit du commerce.

Le dichlorure SCl_2 fut préparé en faisant passer à 0° un courant de chlore sec par le protochlorure de soufre jusqu'à ce que la quantité calculée fût condensée. Au commencement le chlore n'est presque pas absorbé et la liqueur reste jaune clair; il était même quelquefois nécessaire de chauffer le chlorure au bain-marie pour faire commencer l'absorption. Un peu du dichlorure une fois formé, le chlore est lié sous dégagement de chaleur et le liquide devient de plus en plus rouge foncé [1]). Pour être certain que le maximum de SCl_2 était formé, je laissai le produit en repos pendant quelques jours.

J'ai tâché de combiner ces chlorures avec celui de l'aluminium en suivant en général la méthode décrite par Ruff et Plato [2]) pour la préparation de la combinaison $SCl_4 . AlCl_3$. Le chlorure d'aluminium est dissout dans du chlorure de sulfuryle et dans cette solution on verse en évitant toute humidité un excès du chlorure de soufre. Le précipité cristallisé est essoré sur une couche d'asbeste dans une capsule de Gooch, et lavé avec un peu de chlorure de sulfuryle en maintenant le tout à 0°. Après le lavage on introduit un courant d'air sec pour enlever le dissolvant. Pour l'analyse la capsule est plongée dans un excès d'eau, et après la décomposition du chlorure on fait bouillir quelque temps avec de l'acide nitrique dilué.

On filtre du soufre inattaqué; le chlore est dosé selon Volhard et l'aluminium à l'état d'oxyde.

Chiffres obtenus en partant de S_2Cl_2:

---

[1]) Comme M. Aten. (l. c.) l'a démontré, le chlorure de soufre exerce une action catalytique sur la vitesse de l'absorption du chlore par S_2Cl_2. L'absorption est aussi très énergique en opérant en plein soleil.

[2]) Ruff et Plato. B. 1901 p. 1756.

Digitized by Google

0.247 gr. exigèrent 55.6 cc. de Ag Az O_3 $^1/_{10}$ N. = 0.1946 gr. Cl, et donnèrent 0.0395 gr. Al_2O_3.

0.511 gr. exigèrent 114.4 c.c. de Ag AzO_3 $^1/_{10}$ N = 0.4004 gr. Cl, et donnèrent 0.0874 gr. Al_2O_3.

Trouvé: 78.8 et 78.4 % Cl; 16.0 et 17.1 % Al_2O_3.

Calculé pour $SCl_4 . AlCl_3$: 80.6 % Cl et 16.8 % Al_2O_3.

" " $S_2Cl_2 . AlCl_3$: 65.8 % " " 19.2 % "

Chiffres obtenus en partant de SCl_2:

0.358 gr. exigèrent 80.8 c.c. de Ag AzO_3 $^1/_{10}$ N = 0.2828 gr. Cl, et donnèrent 0.0587 gr. Al_2O_3

0.301 gr. exigèrent 68.0 c.c. de Ag AzO_3 $^1/_{10}$ N. = 0.2380 gr. Cl, et donnèrent 0.0488 gr. Al_2O_3.

Trouvé: 79.0 et 79.1 % Cl; 16.4 et 16.2 % Al_2O_3.

Calculé pour $SCl_4 . AlCl_3$: 80 6 % Cl; 16.8 % Al_2O_3.

" " $SCl_2 . AlCl_3$: 74.8 " " 21.8 " "

C'est donc seulement le produit $AlCl_3 . SCl_4$ qui se forme Il était encore possible que les produits $S_2Cl_2 . AlCl_3$ ou $SCl_2 . AlCl_3$ restassent liquides, mais la liqueur essorée ne contenait pas d'aluminium.

Comme le chlorure aluminique dissocie le chlorure de sulfuryle en SO_2 et Cl_2 [1]), il est aussi possible que ce dissolvant par sa dissociation causât la formation du tétrachlorure. J'ai donc fait aussi quelques expériences sans employer ce dissolvant, mais en mélangeant le catalyseur avec les chlorures de soufre il ne se dissout pas, mais se couvrit d'une couche huileuse rouge foncé, qui n'avait pas de composition fixe. La solution éthérique du catalyseur, n'est pas attaquée par les chlorures de soufre [2]), et je ne connais pas d'autre dissolvant qui ne subisse pas d'altération par ces chlorures.

Le produit de Ruff et Plato est donc le seul produit-additionnel des chlorures de soufre et d'aluminium.

---

[1]) Ruff. B. 1902 p. 4453.

[2]) L'éther anhydre forme avec le chlorure d'aluminium un produit bien cristallisé assez stable. Une décomposition ne commence qu'à environ 130°; il se forme alors du chlorure d'éthyle (v. a. Jannasch, B. 1898, pag. 1716 et 1899, pag. 2391). C'est pourquoi on ne peut pas employer l'éther comme dissolvant dans la réaction de Fr. et Cr.

Digitized by Google

En introduisant ce corps en petites portions dans du benzène refroidi, il est très vivement attaqué. Après la décomposition avec de l'eau glaciale on obtient un liquide jaune clair qui, fractionné, donne le chlorobenzène (identifié comme p. $Cl.NO_2.C_6H_4$ p. d. f. 840), le diphénylsulfure et une petite quantité de produits passant au-dessus de 300°.

Action du protochlorure de soufre S_2Cl_2 sur le benzène.

Dans un mélange de benzène (300 gr.) et de chlorure aluminique (50 gr.), qui est maintenu par un courant d'eau froide à environ 10°, on laisse couler goutte à goutte une solution d'une molécule de S_2Cl_2 (50 gr.) dans son poids de benzène. La réaction commence aussitôt; elle se manifeste par la formation d'une couche liquide jaune et par le dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction terminée tout le chlorure aluminique est dissout; une nouvelle quantité n'est pas attaquée. On verse le produit obtenu sur de la glace, la solution benzénique presque incolore est ensuite rapidement séchée et l'excès de benzène est chassé au bain-marie. Pendant l'évaporation le soufre cristallise partiellement. On porte la liqueur-mère à 0° pour laisser déposer la plus grande partie du soufre. Celle-là a l'odeur piquante du sulfure de phényle pur, qui n'est cependant pas alliacée ou désagréable. Le liquide contient encore en dissolution une certaine quantité de soufre; pour l'en débarrasser on l'agite quelque temps avec un excès d'alcool, jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus. On filtre, l'alcool est évaporé et la liqueur restante est distillée à pression réduite, elle passe presque totalement à 171° (pression 28 m.m.). Le point d'ébullition à 765 m.m. de pression était de 296°. Les quantités de soufre et de diphénylsulfure (brut) étaient resp. de 11.6 et 66 gr., tandis que celles calculées pour l'équation:

Digitized by Google

$$S_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + S + 2\,HCl$$

sont de 11.9 et 67.9 grammes.

J'ai obtenu les mêmes résultats avec le chlorobenzène, seulement le soufre est beaucoup plus difficilement séparable par sa grande solubilité dans le dichlorodiphénylsulfure.

Action du bichlorure de soufre SCl_2 sur le benzène.

M.M. Friedel et Crafts [1]) qui ont étudié cette action ont obtenu, outre le sulfure de phényle, du thiophénol et du thianthrène, mais ils ont fait bouillir le mélange des liquides réagissants et après la décomposition avec de l'eau ils ont distillé tout le produit. Comme on le verra ci-dessous, la formation du thianthrène est due d'une part à l'action du soufre, séparé pendant la réaction, sur le benzène bouillant en présence du catalyseur d'autre part à l'action du soufre sur le sulfure de phényle pendant la distillation [2]).

J'ai opéré de la même façon qu'avec l'autre chlorure, seulement la température a été maintenue à 0°; il fallut diluer le chlorure avec deux fois son poids de benzène. Il se forme une couche jaune foncé, non colorée en bleu. Le produit brut de la réaction après la décomposition avec de l'eau glaciale est aussi dans ce cas presque incolore il ne se dépose pas de soufre.

En partant de 80 gr. du dichlorure de soufre il faut ainsi 105 gr. du catalyseur (calculé pour une mol.: 104 gr.) et on obtient 125 gr. de sulfure phénylique (calculé 143 gr.; malgré l'emploi d'un réfrigérant de 80 c.m. je n'ai pu empêcher qu'un peu de chlorure de soufre ne se volatilise avec l'acide chlorhydrique).

Dans les conditions de l'expérience l'huile brute est du

---

[1]) Friedel et Crafts. Ann de Chim. et Phys. [6] 1. p. 530.

[2]) F. Krafft et R. Lyons. B. 1896, p. 435.

Digitized by Google

sulfure de phényle presque pur; en fractionnant ce liquide on ne peut obtenir que quelques gouttes avec un point d'ébullition entre 120° et 160° de l'odeur du chlorobenzène. En distillant le reste à pression réduite, il restait une très petite quantité distillant à 8 m.m. au-dessus de 200°.

Le sulfure de phényle ainsi obtenu est incolore, p. s. à 15° = 1.1160 [1]), p. d'éb. à 8 m.m. 156°, à 28 m.m. 171°, à 760 m.m. 296°.

Il me semble que c'est la méthode de préparation la plus facile de ce corps.

On peut représenter l'action à 0° par l'équation:

$$SCl_2 + 2\,C_6H_6 + AlCl_3 = (C_6H_5)_2\,S\,.\,AlCl_3 + 2\,HCl.$$

Pour voir si le bichlorure de soufre agit autrement à une température plus élevée, j'ai répété ces expériences à 60°. Alors la quantité du catalyseur est plus grande: sur 40 gr. de SCl_2 il faudrait plus de 60 gr. (calculé pour une mol.: 52 gr.); le liquide se colorait bientôt en bleu foncé et il se dégageait du gaz sulfhydrique. Par cette coloration se traduit la formation du thianthrène (v. ci-dessous); il s'est donc formé du soufre qui à 60° commence à agir sur le benzène en donnant ce sulfure, et le soufre à son tour est le produit de la décomposition du dichlorure selon l'équation:

$$2\,SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2.$$

Nous pouvons donc nous attendre à des quantités considérables de chlorobenzène. Le produit obtenu, après la décomposition avec de l'eau, est plus ou moins coloré. En le fractionnant on peut recueillir une fraction avec un point d'ébullition de ± 130°, puis on obtient (à une pression de 30 m.m.) le sulfure de phényle entre 170°—190°, et il reste dans le ballon une masse résineuse, dont on peut extraire avec du benzène un peu de thianthrène.

De 40 gr. du dichlorure j'ai obtenu 7.4 et 10.0 gr. de

---

[1]) Bourgeois, B. 1895 p. 2321 donne 1.1166 à 15°.

Digitized by Google

chlorobenzène (p. d'éb. 125°—135°), 28.4 et 22.4 gr. de diphénylsulfure et 0.3 rep. 0.1 gr. de thianthrène (p. de f. 157—159°).

Il convient de mentionner à ce propos que M.M. Krafft et Lyons (l. c.) ont aussi étudié cette action; la quantité du catalyseur était de beaucoup inférieure à celle employée par moi; le dégagement de l'acide chlorhydrique terminé ils maintenaient le mélange quelque temps de 40—45°. Probablement ce temps était très long, car ils ont obtenu des quantités considérables de thianthrène, de telle sorte, qu'ils nomment cette action un mode de préparation recommandable pour ce corps.

Dans l'équation donnée plus haut j'ai admis un produit additionnel entre le catalyseur et le sulfure phénylique; on peut l'obtenir en faisant bouillir du sulfure de carbone avec 1.3 gr. de $AlCl_3$ et 1.8 gr. (une mol.) de sulfure de phényle, jus'quà ce que le chlorure d'aluminium ait disparu; puis on chasse le dissolvant en évacuant. Après refoidissement la combinaison cristallise sous forme de prismes ou d'aiguilles incolores. A l'air humide ils s'altèrent immédiatement. Pour l'analyse le corps est comprimé dans un exsiccateur entre du papier buvard sec, et pesé dans un petit matras taré, rempli d'eau.

Le chlore est dosé par titrage, l'aluminium à l'état d'oxyde.

0.493 gr. exigèrent 46.2 c.c. de NaOH $^1/_{10}$ N = 0.1617 gr. Cl.
0.874 „ donnèrent 0.138 gr. Al_2O_3.

Trouvé: Al 8.35 % Cl 32.8 %
Calculé pour $(C_6H_5)_2$ S . $AlCl_3$: Al 8.6 % Cl 33.3 %.

Action du soufre sur le benzène et le chlorure aluminique.

J'ai fait bouillir au bain-marie 32 gr. de soufre et 50 gr. du catalyseur, c. à. d. une mol. de S_8 sur trois mol. de $AlCl_3$ avec 240 gr. de benzène (24 mol.). Il ne se forme pas d'acide chlorhydrique. Le liquide se colore immédiate-

Digitized by Google

ment en bleu foncé et il se dégage un courant abondant de gaz sulfhydrique. Après trois heures la réaction est terminée; une nouvelle quantité du catalyseur est presque sans action; on laisse le flacon bien bouché en repos pendant quelques jours. Alors des cristaux bleu foncé presque noirs se sont déposés, tandis que le benzène surnageant est à peu près décoloré. Contre les parois du matras se trouvent des prismes rougeâtres, qui ont l'aspect du produit additionnel $(C_6H_5)_2S.AlCl_3$. J'ai recueilli un peu de ces cristaux.

0.104 gr., décomposés avec de l'eau, sont neutralisés par 10.0 c c. de NaOH $^1/_{10}$ N = 0.352 gr.

Trouvé: 33 8 %;
Calculé pour $(C_6H_5)_2S.AlCl_3$: 32.8 %.

La solution benzénique contient encore un peu de ce corps, mais le reste est tellement mélangé avec les cristaux bleus, que je n'ai pas réussi à les séparer. J'ai tâché de l'isoler par du benzène bouillant, mais il est peu soluble dans ce dissolvant.

En décomposant le mélange avec de l'eau, on obtient du diphénylsulfure et du thianthrène; pour enlever le premier on agite pendant quelque temps avec de l'alcool froid, dans lequel le thianthrène est insoluble, puis on essore à la trompe. Le thianthrène brut est purifié par recristallisation dans l'acide acétique glacial, le sulfure de diphényle par distillation dans le vide.

Les quantités (brutes) obtenues dans les conditions décrites sont: $(C_6H_5)_2S$ 40.7 gr. $(C_6H_4)_2S_2$ 29.6 gr.
Calculé: „ 46.5 „ et „ 27.1 „

Pour l'équation: $S_3 + 6\,C_6H_6 + 3\,AlCl_3 = 2\,(C_6H_5)_2S.AlCl_3 + (C_6H_4)_2S_2\,AlCl_3 + 4\,H_2S$.

Les quantités de thianthrène sont donc trop grandes, ce qui correspond avec un manque de sulfure phénylique. Ce résultat étant probablement dû à l'action secondaire du soufre sur le diphénylsulfure formé, on peut s'attendre à ce que l'augmentation de la concentration de celui ci donne de plus grandes quantités de thianthrène (on peut accepter que la concentration du soufre reste constante, par ce qu'il

Digitized by Google

est très peu soluble dans le benzène). Pour atteindre ce but on n'a qu'à diminuer l'excès de benzène.

Le tableau suivant donne un aperçu des expériences.

	Soufre	$AlCl_3$	C_6H_6	$(C_6H_5)_2S$	$(C_6H_4)_2S_2$	
Faire bouillir 3 heures au bain-marie.	8 gr.	13 gr.	120 gr.	11 0 gr.	6.1 gr.	Pour préparer le thianthréne il ne faut donc pas employer trop de benzène.
	" "	" "	100 "	10.9 "	6.2 "	
	" "	" "	80 "	10.9 "	6.6 "	
	" "	" "	60 "	10.2 "	7.4 "	
	" "	" "	40 "	8.2 "	9.8 "	
	" "	" "	30 "	6.0 "	11.8 "	
	Calculé pour l'équation donnée			11.3 "	6.7 "	

Pour obtenir la combinaison $(C_6H_4)_2S_2 . AlCl_3$ j'ai fait bouillir 4 gr. de soufre, 7 gr. de $AlCl_3$ et 12 gr. de benzène pendant quelques heures, puis j'ai dilué le liquide obtenu avec 100 c.c. de benzène bouillant (pour empêcher autant que possible la cristallisation du produit additionnel $(C_6H_5) S . AlCl_3$). Quand une quantité suffisante des cristaux bleu-foncé s'étaient déposés, ils furent analysés de la manière décrite pour le produit additionnel $(C_6H_5)_2 AlCl_3$. Le chlore est dosé selon Volhard et le thianthrène séparé est aussi déterminé.

1.012 gr. exigèrent 89.7 c.c. de $AgAzO_3$ $^1/_{10}$ N = 0.3140 de gr. Cl et donnèrent 0.280 gr. de Al_2O_3 et 0.474 gr. de thianthrene (pur).

	Trouvé:	31.0 % Cl	7.5 % Al	46.8 % thianthrène.
Calculé pour $(C_6H_4)_2S_2 . AlCl_3$:		30.3 " "	7.7	61.9 " "
" " $(C_6H_5)_2S . AlCl_3$:		33.3 " "	8.6	0 "

Malgré les précautions observées le produit est donc mélangé avec du $(C_6H_5)_2S . AlCl_3$.

Il se forme encore un troisième produit pendant cette réaction. Quand on dissout le thianthrène brut (v. ci-dessus) dans de l'acide acétique bouillant, il reste toujours une trace d'une poudre incolore; on peut la recristalliser dans le xylène bouillant, dans lequel elle est aussi fort peu soluble. Son point de fusion se trouve à 315°. C'est donc probablement un produit de condensation à poids moléculaire élevé. Les quantités sont d'ailleurs si minimes, que je n'ai eu

Digitized by Google

qu'environ 0.100 gr. entre les mains. Chauffé avec le chlorure aluminique le corps donne une coloration vert émeraude.

Il est remarquable que les colorations que donnent avec le catalyseur les produits de condensation sont analogues à celle qu'ils donnent avec l'acide sulfurique concentré et avec le brome.

	$AlCl_3$	H_2SO_4	Br_2
Sulfure de phényle thianthrène troisième produit.	Incolore * bleu-foncé * vert émeraude.	Incolore bleu-pourpre vert émeraude.	— (forme un produit substitué) bleu-foncé * vert de chrome foncé.

Il est possible que ces colorations soient dues à la formation de corps additionnels, dissociant facilement. Je ne veux pas discuter ici la constitution de ces produits, parce que seulement ceux avec un astérique sont connus à l'état cristallisé [1]); mais il est bien probable que la liaison entre l'atome de soufre et la partie inorganique de la molécule est de la même nature. Je mentionne sous ce rapport que les dérivés de l'oxygène aussi donnent avec le chlorure aluminique comme avec l'acide sulfurique des produits d'addition [2]).

Peut-être que l'analogie de ces corps avec ceux du soufre, dont la tétra-valence est généralement acceptée, est une preuve pour la tétravalence de l'oxygène. (v. Hoogewerff et v. Dorp, ce Recueil XVIII p. 211 et XXI p. 364).

Assen.

Laboratoire chimique de l'école secondaire.

---

[1]) On peut préparer le thianthrène di bromure en dissolvant le thianthrène dans un mélange de sulfure de carbone et de brome. En refroidissant il se dépose des beaux cristaux bleu-foncé, tandis que la solution devient incolore. En faisant bouillir celle-ci le brome se dégage totalement, et il ne reste que le thianthrène.

[2]) L'éther anhydre donne aussi avec les halogènes des corps additionnels. K. Fries. B. 1904, 2339; Douglas Mc Intosh, Centr. Bl. 1905, I, p. 921 et 1459.

Digitized by Google

BL.

Digitized by Google

Digitized by Google

Cornelis Adriaan Lobry de Bruyn,

PAR *M.* J. C. A. SIMON THOMAS.

(Avec portrait.)

Le 23 Juillet 1904 se répandait partout la triste nouvelle, que la patrie Néerlandaise venait de perdre un de ses chimistes les plus éminents: le docteur C. A. LOBRY DE BRUYN, Professeur à l'université d'Amsterdam venait, en effet, d'être arraché à sa famille et à la science, après une courte et cruelle maladie, à l'âge de 47 ans, à un âge où l'on pouvait encore tant attendre de son activité.

Depuis 1894 il était membre de la rédaction de ce Recueil, dans lequel il a publié ses travaux les plus importants; aussi ai-je volontiers répondu à l'invitation, que m'a faite la Rédaction de faire la biographie de l'homme, qui a tant contribué à établir la réputation, dont jouit actuellement le Recueil; cette notice, dont la place dans cette publication est toute indiquée, me permet d'adresser à la mémoire de mon regretté beau-frère un dernier hommage.

CORNELIS ADRIAAN LOBRY DE BRUYN naquit à Leeuwarden le 1er Janvier 1857; il était le troisième fils du Docteur N. LOBRY VAN TROOSTENBURG DE BRUYN, médecin à Leeuwarden et de M. A. I. BERGSMA.

Il passa ses années d'enfance chez son grandpère maternel, qui était bourgmestre d'Idaarderadeel; c'est dans l'école modeste du village, qu'il reçut sa première instruction; c'est au sein de la jeunesse villageoise, où il considérait chacun comme son égal, qu'il puisa cette tournure

Digitized by Google

d'esprit qu'il conserva durant toute sa vie, de s'intéresser si vivement au sort des pauvres. A l'âge où l'instruction de l'école villageoise ne lui suffisait plus, il retourna à Leeuwarden et y fréquenta de 1869 à 1874 les cours de la „Hoogere Burgerschool". Pendant cette période se développa en lui, sous l'influence de VAN DER BURG, plus tard professeur en pharmacie à l'Université de Leide, cet amour pour la chimie, qui fut décisive pour sa carrière scientifique. Encore une année il dut s'astreindre à l'étude du latin et du grec, afin d'être admis à l'Université, et de pouvoir se mettre à l'étude de sa science de prédilection.

En 1875, L. d. B. entra à l'Université de Leide, précisément au moment où l'enseignement de la chimie venait de passer entre des mains nouvelles et actives; VAN BEMMELEN pour la chimie inorganique et FRANCHIMONT pour la chimie organique avaient succédé à VAN DER BOON MESCH et avaient amené une vie toute neuve dans l'ancien laboratoire de Leide. L. d. B. s'appliqua avec zèle à l'étude des sciences naturelles, et suivit en même temps les cours de philosophie théorique de LAND, montrant ainsi avec quelle ampleur d'idées il concevait l'étude de ces sciences. BAKHUIS ROOZEBOOM, qui fut un de ses contemporains au Laboratoire de Leide, l'a exprimé si clairement, comment ceux-ci jugeaient L. d. B., dans son discours d'ouverture du cours de l'Université d'Amsterdam en cette année, qu'il consacra à L. d. B. [1]) „Reeds in zijn studietijd trok DE BRUYN de aandacht door den ijver waarmede hij zich aan zijne taak wijdde. Zoowel de praktische oefeningen in anorganisch als in organisch werk werden door hem zeer ernstig ter harte genomen. Ik herinner mij nog de schoone serie preparaten van Molybdaenchloriden en -oxychloriden, die hij als oefeningswerk vervaardigde."

L. d. B. n'était cependant pas de ceux qui vivent exclusivement dans le cabinet d'études et dans le laboratoire;

---

[1]) Chem. Weekblad, I, 959.

Digitized by Google

il prit, au contraire, une part active à la vie des étudiants; pendant un an il fut président de la Faculté des Sciences; il était membre du cercle scientifique „Humboldt", dont il fut l'un des fondateurs, et d'une Société générale littéraire; il avait en outre un grand cercle d'amis, appartenant à toutes les facultés, ce qui lui permit d'élargir son horizon et de satisfaire ses goûts pour les questions scientifiques et sociales les plus diverses.

Deux ans avant sa promotion il devint l'assistant de Franchimont, et c'est sous la direction de ce dernier qu'il prépara sa thèse sur „l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur les trois dinitrobenzènes. Il obtint ainsi le titre de Docteur le 31 Octobre 1883. Ce premier travail constituait sans contredit une belle promesse pour l'avenir; il contenait une série de faits nouveaux, établis avec les plus grands soins, et montra que son auteur était un homme, susceptible de bien observer et de déduire avec logique.

L. d. B. ne se contenta pas de sa promotion pour clore la période des études, et d'accord avec son maître, il se rendit à Paris pour poursuivre ses recherches dans le laboratoire de Würtz. Mais il ne travailla que peu de temps sous la direction de ce dernier, le célèbre chimiste mourut brusquement au début du printemps de 1884. Toutefois cette courte période ne fut pas sans porter ses fruits, ainsi que le prouvent ses communications sur l'acide propénylglycolique [1]), et sur l'action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol [2]).

Dans le laboratoire de Friedel, où il entra après la mort de Würtz, il fit, pour continuer le sujet de sa thèse de doctorat, une étude cristallographique dans le but de démontrer l'identité des deux orthopositions dans le noyau benzénique [3])

[1]) Bull. Soc. Chim., 42, 159.
[2]) Bull. Soc. Chim , 42, 161.
[3]) Ce Rec., III, 383.

Digitized by Google

Il revint à Leide dans l'été de 1884, et reprit ses fonctions d'assistant, tandis qu'au laboratoire, il poursuivait son travail, commencé à Paris, sur l'acide éthénylglycolique [1]). Il prit l'acroléine comme point de départ et étudia en même temps les produits de la condensation de cette substance [2]).

A cette époque il se fiança à la plus jeune des filles du professeur d'obstétrique et de gynécologie à l'Université de Leide, A. E. Simon Thomas, fiançailles qui conduisirent en 1887 à un mariage, d'où naquirent deux fils et deux filles.

Dans l'intervalle, L. d. B. fut appelé à exercer son activité dans une nouvelle direction. Au moment où l'on introduisait l'usage des torpilles avec leur charge de coton-poudre, la marine sentit la nécessité de recourir aux lumières d'un chimiste; c'est alors en 1885 que L. d. B. fut nommé chimiste de la marine.

Dans ses nouvelles fonctions il eut l'occasion de mettre en oeuvre son talent d'organisation; il n'avait à sa disposition ni laboratoire, ni organisation bien définie. Durant les premières anneés il dut se contenter de deux petites places dans la pharmacie de l'hôpital du Helder; ce n'est qu'à la fin de 1887 qu'il put s'installer dans son laboratoire, construit complètement sur ses plans, dans les batiments du service des torpilles; quoique réduits, les locaux étaient suffisants pour se livrer à des recherches étendues de chimie. Malgré les conditions défavorables, dans lesquelles il se trouvait au début de ses nouvelles fonctions, il parvint cependant à apporter des améliorations à la préparation du fulminate de mercure [3]).

Appelé au début à faire l'examen des explosifs, il fut peu-à-peu chargé de tout le travail analytique de la marine, et à partir de 1890, il fut aidé d'un assistant, van Leent, qu'il associa à ses recherches scientifiques.

---

[1]) Ce Rec. IV, 221.
[2]) Ce Rec. IV, 231.
[3]) Berl. Ber., 19, 1370; Ce Rec., 5, 184.

Digitized by Google

C'est ainsi qu'il fixa les conditions auxquelles toute une série de produits devaient satisfaire; ces produits, achetés par les administrations publiques sur la simple bonne foi, furent désormais soumis à un examen rigoureux. Inutile de dire quelles économies l'état put ainsi réaliser!

Il en fut de même pour d'autres produits, tels que les lubrifiants et les couleurs, que l'on présentait sous des noms sonores à des prix beaucoup trop élevés et que L. d. B. ramena, par ses analyses, à leur valeur réelle.

Il n'est pas étonnant que par la nature de ses travaux, L. d. B. devint bientôt un analyste expérimenté, en même temps que ses connaissances techniques se développaient. On en trouve d'ailleurs les preuves dans plusieurs de ses publications, car chaque fois qu'il avait l'occasion d'examiner un produit, il trouvait toujours quelque chose de neuf, il avait à exprimer de nouvelles idées ou à signaler des lacunes. Se rattachent à cette période ses recherches sur la méthode volumétrique de dosage du cuivre selon DE HAËN [1]), en collaboration avec VAN LEENT, sur le dosage du soufre dans le cuivre [2]), sur l'analyse de l'étain phosphoré [3]), sur l'analyse des caoutchoucs [4]), en collaboration avec VAN LEENT, et sur le point d'inflammation des pétroles [5]). Cette dernière recherche présente la particularité intéressante que ce fut pour lui l'occasion de montrer son caractère dans la lutte qu'il soutint pour obtenir l'élevation de la limite légale du point d'inflammation des pétroles.

Il reconnut que le faible point d'inflammation du pétrole que la puissante société américaine lance en quantité considérable sur le marché européen, était la cause des nombreux incendies que provoquait le pétrole; comme cette substance était employée presqu' exclusivement comme moyen

---

[1]) Ce Rec., X, 119.
[2]) Ce Rec., X, 125.
[3]) Ce Rec., XII, 262.
[4]) Chem. Zeit., 18, 309.
[5]) Chem. Zeit., 20, 251 et 624

Digitized by Google

d'éclairage par les classes peu fortunées, L. d. B. se sentit poussé à défendre de toutes ses forces les intérets du peuple en montrant comment il était possible, à son avis, d'obliger la puissante société de production à éviter ces grands dangers pour la vie et la propriété. Aussi il défendit ses idées dans ce sens au sein de la „Petroleum-commissie", réunie sous la présidence de M. PIJNAPPEL; mais à sa grande douleur il fut contraint à comprendre que les Pays-Bas seuls ne peuvent prendre des mesures, aux quelles les grandes puissances environnantes ne prennent pas part.

Son exposé remarquable de l'article „lubrifiants" dans „de Scheikunde voor den ingenieur" de HOOGEWERFF date également de cette époque.

L'étude des explosifs comportait nécessairement la plus grande partie de son activité au Laboratoire de la marine, et il acquit bientôt en cette matière une autorité considérable. Aussi à cette époque où l'on introduisait la poudre sans fumée, il eut l'occasion de rendre à son pays les plus grands services. Il découvrit également un fait nouveau, notamment l'explosivité propre du nitrate d'ammonium [1]), qui mêlé à des substances combustibles, fut utilisé dans une large mesure dans la préparation des explosifs de sûreté.

Dès qu'il en eut l'occasion, il reprit ses recherches scientifiques; d'abord il poursuivit le sujet de sa thèse doctorale en faisant l'étude comparative des trois dinitrobenzènes, sujet qui l'occupa jusqu'à la fin de sa vie et dont il développa les conclusions dans un mémoire, paru l'année dernière dans ce Recueil [2]).

Dans l'intervalle, L. d. B. commença en 1888 une autre étude, qui entre ses mains prit bientôt un grand développement, l'étude comparative de la solubilité notamment des sels dans l'alcool éthylique et méthylique [3]). Le

---

[1]) Ce Rec., X, 127.
[2]) Ce Rec., XXIII, 39
[3]) Ce Rec., XI, 112.

Digitized by Google

premier résultat de ces recherches fut en 1891 la préparation de l'hydroxylamine libre, qu'en raison de son peu de stabilité en milieu aqueux on n'était pas parvenu jusqu' alors à obtenir à l'état libre. Cette substance fut isolée en 1891 par L. d. B. en décomposant le chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans l'alcool méthylique par le méthylate de sodium, et en distillant ensuite sous pression réduite [1]). Puis suivirent ses travaux, d'abord en collaboration avec FRANCHIMONT [2]), et puis avec VAN LEENT, sur les dérivés ammoniacaux des hydrates de carbone, et enfin sur la préparation de l'hydrazine libre [3]).

L'hydrazine elle-même, préparée par lui en 1896 dans des conditions plus avantageuses par distillation de l'hydrate d'hydrazine avec de l'oxyde de barium [4]), fut alors soumise à une étude physique et chimique approfondie.

L'étude des dérivés ammoniacaux des hydrates de carbone avait fixé son attention sur cette catégorie de substances, car il fit ensuite en collaboration avec ALBERDA VAN EKENSTEIN la découverte importante de la transformation des sucres les uns dans les autres sous l'influence des alcalis étendus [5]).

Lorsque GUNNING, à l'âge de 70 ans, prit sa retraite, L. d. B., qui était tout désigné pour la carrière professorale, fut appelé en 1896 à la chaire de chimie de l'Université d'Amsterdam. Le 2 novembre 1896, il débuta dans ses nouvelles fonctions par un discours d'ouverture „de organisch chemische synthese, haar macht en haar toekomst".

Il ne lui fut donné que huit années pour remplir ses fonctions dans l'enseignement, mais dans ce court espace de temps il eut l'occasion d'accomplir la promesse qu'il avait faite dans son discours: „Ik kan u de verzekering

[1]) Ce Rec., X, 100.
[2]) Ce Rec., XII, 286.
[3]) Ce Rec., XIII, 431.
[4]) Ce Rec., XV, 174.
[5]) Ce Rec., XIV, 203.

Digitized by Google

geven, dat ik, wat de natuur mij aan werkkracht gegeven heeft, en wat de liefde voor het vak mijner studie daaraan toevoegt, ter beschikking zal stellen van het onderwijs en van de wetenschappelijke beoefening der Scheikunde."

Avec Bakhuis Roozeboom, qui succéda peu au paravant à van 't Hoff, il partagea le travail, et L. d. B. fut chargé de l'enseignement de la chimie organique et d'une partie de l'enseignement chimique des élèves en pharmacie.

Pour un homme consciencieux, comme L. d B., la tâche était trop lourde, et absorbé à l'excès par des cours et des examens, il put trop peu poursuivre ses études scientifiques, qu'il considérait cependant comme très importantes. En outre le Gouvernement ne voulut pas consentir à se passer complètement de ses services, et le nomma „Adviseur voor wis-, natuur- en scheikundige zaken". Malgré le peu de besogne que réclamaient ces fonctions, il dut cependant y consacrer une partie de son temps si précieux. En 1901, la nomination du Dr. Schoorl comme lecteur le débarrassa de l'enseignement de la pharmacie, et ainsi il fut soulagé d'une partie du fardeau, qui pesait sur lui. Peu s'en fallut qu'il n'acceptât l'invitation qui lui fut faite d'occuper une chaire à Vienne, et si les circonstances n'avaient pas été modifiées, il eut certainement quitté Amsterdam pour accepter le poste de professeur, que lui offrait l'Université d'Utrecht.

Son ancien élève et depuis son collaborateur, Schoorl l'a exprimé avec quels soins il préparait ses cours; les expériences furent essayées chaque année de nouveau. C'était à cause de ça que pendant sa leçon, il était absolument certain de ses expériences et que ces dernières s'exécutaient de manière sûre et simple.

Les nombreuses marques de sympathie, qui furent envoyées après sa mort, ont montré ce qu'il était pour ses élèves. Au laboratoire il était le professeur sévère, qui se consacrait totalement à son travail et qui exigeait des autres ce qu'il exigeait de lui-même; en dehors du laboratoire, il était

Digitized by Google

l'ami de ses élèves, s'intéressait aux circonstances de leur vie et les recevait au sein de son cercle de famille.

Au cours de sa carrière de professeur, L. d. B. poursuivit les recherches qu'il avait commencées au laboratoire de la marine; avec ALBERDA VAN EKENSTEIN il continua ses travaux sur les sucres, avec ses élèves STEGER, BLANKSMA et VAN GEUNS [1]) ses études sur les trois dinitrobenzènes, et il détermina en outre les vitesses réactionnelles de la décomposition de ces substances. De plus en plus il se sentit attiré par les problèmes de la chimie générale, notamment ceux qui sont en rapport avec la chimie organique. Dans cet ordre, d'idées, il publia des travaux sur les solutions colloïdales [2]) sur la démonstration de la présence des molécules dans les dissolutions [3]), et en dernier lieu, en collaboration avec VAN CALCAR sur les modifications de concentration et sur la cristallisation au sein des dissolutions sous l'influence de la force centrifuge [4]).

Malheureusement il n'a pu achever son travail principal, qu'il avait annoncé dans son discours comme son programme d'étude, et dont il attendait tant, ainsi qu'il découle de ses propres paroles, pour le développement futur des théories chimiques. Ce travail est l'étude systématique des transpositions atomiques intramoléculaires. Tout le temps que L. d. B. put trouver disponible, il le consacra à cette étude; pendant les vacances il prenait à peine le temps de se reposer des fatigues de ses fonctions. Sans relâche il réunissait les données éparses dans la littérature; il a laissé, déjà classés, une foule de documents, et avait déjà commencé la rédaction de la monographie de ce sujet. Puisse se trouver une main pour achever ce travail que L. de B. avait tant à coeur, et pour faire en sorte qu'il ne soit point perdu pour la science!

---

[1]) Ce Rec., XVIII, 9; XX, 115; XXIII, 26.
[2]) Ce Rec., XIX, 236, 251.
[3]) Ce Rec., XXIII, 155.
[4]) Ce Rec., XXIII, 218.

Digitized by Google

Cependant L. d. B. a travaillé et produit suffisamment pour pouvoir occuper une place d'honneur parmi les chimistes néerlandais. Il fut à plusieurs reprises l'objet de distinctions honorifiques: en 1897 il fut nommé „lid van de Kon. Academie van Wetenschappen"; il fut invité à accepter une chaire à l'Université de Vienne; peu avant sa mort il fut élu „Foreign Member of the Chemical Society of London"; enfin les éloges, que publièrent les grandes revues de l'étranger à l'occasion de sa mort, montrent l'estime que lui portait le monde scientifique.

C'est avec un profond regret, que nous nous rappelons pas seulement du savant, mais aussi de l'homme simple et bon, qui aimait tant la science, et qui portait un si grand intérêt à ses semblables et surtout aux peu fortunés. C'est grâce à son amour de la science qu'il défendait de toutes ses forces, chaque fois que l'occasion s'en présentait, ceux qui la pratiquaient; il ne cessait de démontrer que les particuliers, aussi bien que l'état et les communes, ne peuvent se passer des services, que peut rendre la chimie dans ses diverses applications, des services que peuvent rendre des chimistes de valeur. C'est grâce à son amour pour ses semblables que, même aux moments où ses travaux l'absorbaient le plus, il ne permettait pas que l'on frappât en vain à sa porte pour obtenir de son trésor de connaissances quelque chose, qui puisse servir à améliorer le bien être général.

En avril 1904 il eut une première atteinte de colique hépatique. En apparence rétabli, il se soumit docilement au régime qui lui fut prescrit et reprit ses travaux avec la même ardeur qu'auparavant; peu de temps même avant la seconde attaque, qui cette fois le mena à la tombe, il se déclarait mieux portant, qu'il ne l'avait été depuis longtemps. Mais le mal guettait sa victime, et le 5 Juillet il fut à nouveau frappé; pendant deux semaines sa famille et ses amis vécurent entre l'espoir et la crainte; il supporta ses souffrances avec un courage admirable, jusqu'à ce que

Digitized by Google

ses forces l'abandonnèrent; il rendit le dernier soupir le matin du 23 Juillet.

Le Mercredi 27 suivant fut un jour pénible: nous le conduisimes à sa dernière demeure; tel que l'eut été son désir, les funérailles furent fort simples; une seule couronne recouvrait son cercueil, la couronne de sa vénérable mère; une seule voix s'éleva sur sa tombe, la voix de son vénéré maître FRANCHIMONT. Cette voix fit comprendre à ses deux jeunes fils éplorés, ce que nous avions tous dans l'esprit et dans le coeur.

Profondément émus, nous rentrâmes chez nous; nous comprenions que nous venions de rendre les derniers devoirs à un homme, qui avait bien mérité de sa patrie.

Tâchons maintenant de donner un aperçu des principaux travaux de L. d. B.

En premier lieu c'est l'étude comparative des trois dinitrobenzènes [1]), qu'il a poursuivie pendant toute sa carrière scientifique, qui demande notre attention.

Il est remarquable que cette étude ait été commencée et terminée par l'étude du cyanure de potassium sur les dinitrobenzènes, la première dans sa thèse pour le doctorat [2]), la dernière avec M. VAN GEUNS en 1903 [3]).

D'abord L. d. B. nous a indiqué [4]) les méthodes pour se procurer ces trois isomères à l'état de pureté et en quantité suffisante pour étudier leurs propriétés.

Pour l'orthodinitrobenzène ce sont les résidus de la préparation du métadinitrobenzène, d'où l'on peut extraire cette substance au moyen de l'acide nitrique du commerce; pour le paradinitrobenzène, c'est la méthode, indiquée par

---

[1]) Ce Rec. XIII 101, XVIII 9, XX 115, XXIII 26.
[2]) Ce Rec. II 205, 236, 238.
[3]) Ce Rec. XXIII 26.
[4]) Ce Rec. XIII 101.

Digitized by Google

M. Nietzki [1]), où l'on passe par le nitrosophénol 1.4 et la dioxime de quinone, qui donne le meilleur rendement.

Les principaux résultats de l'étude comparative sont les suivants. Quant aux propriétés physiques les trois isomères suivent la règle de Carnelley et Thomson, que les solubilités diminuent avec l'élévation des points de fusion, qui sont pour le méta-: 89.°72, pour l'ortho-: 116.°5 et pour le paradinitrobenzène; 172.°1. Quant aux propriétés chimiques L. d. B. a trouvé, que seulement par rapport à l'acide chlorhydrique et les halogènes les trois isomères se comportent d'une façon analogue, c. à. d. que le groupe nitro est substitué par l'halogène, mais que dans toutes les autres réactions l'isomère méta se distingue toujours du dérivé ortho et le plus souvent du para. Ces deux autres se comportent d'une manière identique envers les alcalis aqueux ou alcooliques, qui donnent une substitution quantitative d'un des groupes nitro, tandis que le métadinitrobenzène est réduit en dérivé azoxique. Mais dans d'autres réactions, p. e. l'action de l'ammoniaque alcoolique, et l'action du monosulfure de sodium, étudiée avec M. Blanksma [2]), ils s'écartent l'un de l'autre.

Dans ce dernier cas le dérivé ortho donne une substitution directe, tandis que le dérivé para est transformé en dérivé azoïque et le dérivé méta en dérivé azoxique.

Le cyanure de potassium sec et en solution aqueuse réagit sur les trois isomères comme réducteur, mais en solutions alcooliques la réaction est très intéressante.

Il est alors sans action sur l'orthodinitrobenzène, même à une température de 170°; avec l'isomère para il donne une substitution d'un groupe nitro par le groupe oxyalkyle; avec l'isomère méta cette même substitution a lieu, mais en outre le groupe cyanogène est introduit entre les deux groupes nitro.

---

[1]) Berl. Ber. XX 614; XXI 428.

[2]) Ce Rec. XX 115.

Digitized by Google

Avec M. Steger L. d. B. a étudié la vitesse de substitution d'un groupe nitro par un oxyalkyle [1]) et a trouvé que celle-ci est plus grande dans le paradinitrobenzène que dans l'orthodinitrobenzène. Pour l'éthylate de sodium la relation entre les vitesses de substitution du para- et de l'orthodinitrobenzène est plus grande que pour le méthylate de sodium.

La réaction si intéressante entre le cyanure de potassium en solutions alcooliques et les trois dinitrobenzènes a été traitée encore une fois par L. d. B. dans un mémoire théorique intitulé: Action du cyanure de potassium sur les corps aromatiques nitrés [2]). Dans cette note il tâchait de donner une explication de la différence de l'action du cyanure envers les trois isomères, en admettant que la réaction commence par une addition de KCN au groupe nitro, addition, que l'orthodinitrobenzène ne peut subir, et qui serait suivie dans le cas du métadinitrobenzène par une transposition intramoléculaire du groupe cyanogène.

Pour le trinitrobenzène symétrique L. d. B. a démontré avec van Leent [3]), que ce corps se prête à une addition directe d'alcoolate, et Hantzsch et Kissel ont prouvé, que cette addition a aussi lieu avec le cyanure de potassium. La supposition de l'addition du cyanure de potassium dans le cas des dinitrobenzènes n'a donc rien d'invraisemblable.

Outre cette étude comparative des trois dinitrobenzènes L. d. B. a exécuté aussi quelques recherches avec deux trinitrobenzènes: le trinitrobenzène dissymétrique (1. 2. 4), qu'il a préparé par la nitration du paradinitrobenzène [4]) et le trinitrobenzène symétrique (1. 3. 5) [5]). Pour le premier corps il a démontré la facilité avec laquelle un des groupes nitro est substitué, pour l'autre, le fait intéressant, qu'un

---

[1]) Ce Rec. XVIII 9.
[2]) Ce Rec., XXIII, 47.
[3]) Ce Rec., XIV, 150.
[4]) Ce Rec., IX, 184.
[5]) Ce Rec., IX, 208, XIII, 148 et XIV, 150.

Digitized by Google

des groupes nitro, quoiqu'ils soient placés tous les trois en position méta vis à vis l'un de l'autre, peut être substitué par l'oxyméthyle ou l'oxyéthyle.

En second lieu c'est l'étude comparative des alcools méthylique et éthylique comme dissolvants [1]) qui entre les mains de L. d. B. a conduit à tant de recherches d'une haute importance pour notre science.

Ce sont principalement des sels, dont la solubilité a été déterminée, et dont L. d. B. a trouvé, qu'ils sont sans exception plus solubles dans l'alcool méthylique que dans l'alcool éthylique, et que la règle de Dumas et Péligot: „Les propriétés dissolvantes de l'alcool méthylique sont en quelque sorte intermédiaires entre celles de l'alcool ordinaire et celles de l'eau," est valable pour presque tous les sels et aussi pour d'autres corps, p. e. pour les hydrates de carbone et pour l'ammoniaque, mais à l'exception de la nitroglycérine, du collodion, du chlorure et de l'iodure de mercure, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et des corps nitrés aromatiques. Pour les sulfates hydratés, les vitriols, L. d. B. a trouvé qu'ils sont solubles en abondance dans l'alcool méthylique, mais que pour la plupart ils donnent après quelque temps un dépôt cristallin, qui consiste en hydrates ou alcohydrates. Pour le sulfate de de nickel, dont la solution est la plus stable, il a étudié beaucoup plus tard, en partie avec M. Jungius [2]), les rapports, principalement pour élucider la question s'il faut admettre que les hydrates existent comme tels dans les dissolutions. Il en conclut, que dans la solution méthylalcoolique le sulfate de nickel perd en partie son eau de cristallisation.

Mais ce qui est plus important que les déterminations elles-mêmes, c'est l'application de l'alcool méthylique comme dissolvant pour la synthèse chimique, que L. d. B. entrevit et qu'il indiqua le plus clairement dans son mémoire,

---

[1]) Ce Rec., XI, 112; Berl. Ber., XXVI, 268.

[2]) Ce Rec., XXII, 407, 421 et 422.

Digitized by Google

„Ueber Methyl- und Aethylalcohol" [1]). Là il fixe l'attention de ses collègues sur le profit, qu'on pourrait tirer de la grande solubilité de l'ammoniaque, de plusieurs sels et du sodium, ou plutôt du méthylate de sodium, dans l'alcool méthylique pour tant de réactions chimiques, pour le dernier aussi à cause de sa plus grande stabilité en comparaison avec l'éthylate de sodium. Lui-même il ne tarde pas à s'en servir, et les fruits de cette application sont: l'hydroxylamine et l'hydrazine libres, la transformation directe des hydrates de carbone en dérivés ammoniacaux.

En relisant la communication provisoire sur l'hydroxylamine libre [2]), on ne sait ce qu'il faut le plus admirer: le courage, avec lequel L. d. B. a continué les recherches sur ce corps si explosif ou la perspicacité, qu'il a montrée pour atteindre son but. Je me souviens encore, avec quelle satisfaction il me racontait qu'enfin le 1er Juillet 1891 il avait vu se solidifier dans le réfrigérant l'hydroxylamine pure. L'exclusion de l'eau, qu'il regarda comme la cause des efforts infructueux de M. Lossen, qui a découvert l'hydroxylamine, pour isoler cette base, et la distillation à pression réduite l'avaient conduit à ce résultat. L'eau fut exclue en se servant de la dissolution du chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool méthylique absolu, et en la décomposant par le méthylate de sodium dans le même dissolvant.

Déjà un an plus tard [3]) L. d. B. nous donnait la description détaillée du mode de préparation et des propriétés physiques et chimiques de l'hydroxylamine libre. Ces propriétés confirment la formule, adoptée pour ce corps; on retrouve les propriétés du groupe hydroxyle, par rapport à d'autres liquides et par rapport aux sels, et le pouvoir réducteur n'a rien de surprenant, quand on se souvient, que

---

[1]) Berl. Ber., XXVI, 268.
[2]) Ce Rec., X, 100.
[3]) Ce Rec., XI, 18.

Digitized by Google

la même chose a lieu avec les alcools en comparaison avec les carbures d'hydrogène. L'hydroxylamine est un corps explosif, parce que sa décomposition en N_2, NH_3 et H_2O a lieu avec dégagement de chaleur.

En 1894 [1]) L. d. B. nous annonça l'isolation de l'hydrazine libre. M. Curtius, qui a découvert l'hydrazine, pensait que cette base serait tellement instable, qu'elle ne pourrait exister à l'état libre. L. d. B. nous montra, qu'en décomposant le chlorhydrate d'hydrazine par le méthylate de sodium en solution méthylalcoolique, on peut l'isoler par distillation à pression réduite.

L'année suivante [2]) il trouva, que l'hydate d'hydrazine, déjà isolé dans un appareil spécial en argent pur par MM. Curtius et Schulz, peut être aussi préparé en des appareils de verre, quand on distille et fractionne à pression réduite, et il étudie quelques-unes de ses propriétés.

Dans une note il annonçait, qu'en distillant l'hydrate d'hydrazine avec un excès de BaO à pression réduite, l'hydrazine à peu près pure passe.

C'est cette méthode, qui est plus simple que la préparation en solution méthylalcoolique, qu'il a suivie après pour se procurer de plus grandes quantités de l'hydrazine libre, et pour étudier ses propriétés physiques et chimiques [3]). De cette recherche il ressort, que l'hydrazine libre n'est point du tout un corps si instable, qu'on l'avait pensé autrefois; seulement il faut éviter l'oxydation, mais dans une atmosphère d'hydrogène sec on peut la faire bouillir à la pression ordinaire sans décomposition et le point d'ébullition est de 113°.5 à 761.5 m.m. Même on peut la chauffer à 350° sans décomposition perceptible.

En ce qui concerne son pouvoir dissolvant, l'hydrazine se comporte à peu près comme l'eau et l'hydroxylamine libre, elle

---

[1]) Ce Rec., XIII, 433.

[2]) Ce Rec., XIV, 82 et 85; Berl. Ber. XXVIII 3086.

[3]) Ce Rec., XV 174; Berl. Ber. XXVIII, 3085.

Digitized by Google

dissout plusieurs sels. Elle est une substance réductrice très puissante dans ce sens, qu'elle abandonne facilement son hydrogène; à l'air sec, exempt d'acide carbonique, elle s'oxyde lentement à la température ordinaire en s'échauffant et l'action d'autres éléments, comme les halogènes et le soufre, est d'accord avec cette propriété.

L. d. B. annonçait dans cette publication, qu'il allait étudier en commun avec M. E. Cohen les propiétés électrolytiques de l'hydrazine libre. Cette étude a été publiée en 1903 [1]) et a prouvé que la base libre possède un fort pouvoir ionisant, comparable à celui de l'eau.

La première communication sur la transformation directe des hydrates de carbone en dérivés ammoniacaux en commun avec M. Franchimont, parut en 1893 [2]); cette étude fut continuée, en partie avec M. van Leent, dans les années suivantes [3]).

Ils se forment tous par dissolution des sucres dans l'ammoniaque méthylalcoolique et à l'exception de la lactose-ammoniaque, qui est une vraie aldéhyde-ammoniaque, ils sont formés par élimination d'un ou deux molécules d'eau. Ils sont instables, à l'air ils perdent de l'ammoniaque et avec des acides dilués ils sont décomposés quantitativement en ammoniaque et en sucre. Ils ne donnent pas de sels, comme les isomères déjà connus, la chitosamine, et l'acrosamine et l'isoglucosamine de M. Fischer, qui étaient seulement connues comme sels. Le dérivé du fructose se distingue des autres dans sa composition — il est formé avec élimination de deux molécules d'eau et de deux atomes d'hydrogène — et dans sa stabilité. il peut être bouilli avec de l'acide dilué sans décomposition; pourtant il ne donne pas de sels.

Ce dérivé est surtout intéressant, parce que L. d. B.

---

[1]) Comm. d. l. Séance de l'Acad. d. Sc. d'Amsterdam, Février 1903.

[2]) Ce Rec., XII, 286.

[3]) Ce Rec., XIV, 98, 134, XV, 81, XVIII, 72; Berl. Ber. XXVIII 3082.

Digitized by Google

a trouvé en commun avec M. ALBERDA V. EKENSTEIN [1]) que la chitosamine libre, isolée du chlorhydrate par décomposition avec le méthylate de sodium en solution méthylalcoolique, donne par ébullition dans cette solution ce même corps. Ce fait prouve le rapport, qui existe entre la chitosamine et les sucres simples.

Dans l'étude de l'ammoniaque sur les sucres L. d. B. était frappé par l'observation, que le pouvoir rotatoire de plusieurs sucres change, quand on les laisse en contact avec l'ammoniaque aqueuse diluée. Cette observation et une autre, que le même changement a lieu au contact des sels d'alcalis de quelques acides faibles, fut le point de départ d'une recherche, qu'il entreprit avec M. ALBERDA VAN EKENSTEIN, et qui conduisit à la découverte si intéressante de la transformation réciproque des sucres l'un dans l'autre.

D'abord [2]) ils donnent les preuves décisives de cette transformation sous l'influence de l'ion hydroxyle (alcalis, oxydes alcalino terreux, carbonates d'alcalis etc.) pour le fructose et le mannose. Le mannose est séparé par son hydrazone et identifié comme méthylmannoside, la formation du glucose est prouvée par sa transformation en méthylglucoside et en acide saccharique, le fructose est extrait par divers dissolvants, et enfin séparé du glucose comme fructosate de chaux.

Le mécanisme des transformations est expliqué par une transposition intramoléculaire, qui a lieu sous l'influence de l'ion hydroxyle, et est d'accord avec les formules stéréochimiques des trois sucres de M. E. FISCHER.

Aussi donnent-elles, selon les auteurs, une preuve pour le schéma: $-\overset{\diagup O \diagdown}{CH-C}<^{H}_{OH}$, accepté par M. FRANCHIMONT et M. MARCHLEWSKI pour le glucose.

Enfin les auteurs dirigent l'attention sur le rôle, que ces

---

[1]) Ce Rec., XVIII, 77.

[2]) Ce Rec., XIV, 156 et 203; Berl. Ber. XXVIII, 3078.

Digitized by Google

transformations peuvent jouer dans les procédés chimiques, qui se passent dans les tissus des plantes et dans l'industrie des sucres.

Dans un mémoire suivant [1]) L. d. B. et A. v. E. étudiaient la transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb et là on trouve déjà une indication, que la réaction est encore plus compliquée, que les auteurs ne l'avaient supposé au commencement, car les produits de la transformation ne sont pas les mêmes qu'avec les alcalis. Le glucose donne bien du mannose, mais pas de fructose, et ce dernier, quoique transformé, ne donne ni glucose, ni mannose.

Pour élucider ces différences il leur fallut un plus grand nombre de méthodes de séparation des sucres; dans ce but ils préparèrent et étudièrent les méthyl-, éthyl, amyl-, allyl-, benzylphénylhydrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres [2]).

C'était une recherche de longue durée, qui demandait toute la patience et la persévérance de L. d. B. et de son collaborateur, mais enfin ils furent en état d'en communiquer les résultats dans trois autres mémoires [3]) Ce résultat a été obtenu surtout en étudiant de plus près, d'une part l'action des alcalis sur le galactose, d'autre part celle de l'hydroxyde de plomb sur le glucose, le fructose et le galactose.

Au lieu de deux autres sucres la réaction fait naître, en partant d'un sucre, quatre autres sucres.

Ainsi le galactose donne le talose, deux nouveaux cétoses cristallisés, nommés tagatose et pseudo-tagatose et un quatrième sucre, nommé galtose. Le tagatose occupe par rapport au galactose la même place, que le fructose par rapport au glucose et au mannose, car il donne la même osazone.

---

[1]) Ce Rec., XV, 92.
[2]) Ce Rec., XV, 97 et 225.
[3]) Ce Rec., XVI, 257, 262 et 274.

Digitized by Google

Le glucose fait naître, outre du fructose et du mannose, un nouveau cétose, le pseudo fructose et encore un cétose, nommé glutose. Ce dernier est préparé le plus aisément par l'action de l'hydroxyde de plomb sur le fructose. Il peut être isolé par sa propriété de ne pas être fermentescible et sa présence dans les mélasses exotiques donne une explication des pertes, jusqu' alors incompréhensibles, observées dans les distilleries, qui emploient de ces mélasses.

Encore deux fois les auteurs reviennent sur leurs expériences des transformations des sucres sous l'influence des alcalis, la première fois [1]) en montrant que les sucres composés: le maltose, le lactose et le mélibiose subissent une décomposition comparable à l'inversion ordinaire; la seconde fois [2]) en prouvant par une étude détaillée, que le pseudotagatose n'est autre chose, que le l. sorbose, l'antipode du sorbose ordinaire. Ce résultat est surtout intéressant, parce que c'est le premier exemple de la transition directe de la série de la dulcite en celle de la mannite.

Pour aboutir à ce résultat ils n'ont pas seulement comparé les sucres, mais aussi les hexites qu'ils donnent par réduction, c. à. d. les sorbites et les idites, et dans cette recherche les combinaisons benzaliques des alcools polyatomiques et des oxyacides leur ont rendu de bonsservices [3]).

En étudiant l'action des alcalis dilués sur les sucres, L. d. B. et A. v. E. ont aussi préparé les dérivés formaliques [4]), qui se forment par l'action du trioxyméthylène sur les sucres en présence de l'acide sulfurique ou phosphorique, et qui sont des dérivés mono- ou diformaliques. Ils ont été conduits à cette étude par l'action analogue du trioxyméthylène sur les oxyacides, par laquelle ils avaient préparé les dérivés formaliques de ces acides [5]).

---

[1]) Ce Rec., XVIII, 147.
[2]) Ce Rec., XIX, 1.
[3]) Ce Rec., XVIII, 150 et 305, XIX, 178.
[4]) Ce Rec., XXII, 159.
[5]) Ce Rec., XX, 331 et XXI, 310.

Digitized by Google

Les recherches physico-chimiques de L. d. B. ont été partiellement décrites dans les pages précédentes en rapport avec les sujets auxquels elles s'attachent.

Il nous reste encore une recherche de haute importance, d'où L. d. B. a tiré la conclusion, qu'il y a continuité entre les solutions véritables, les solutions colloïdales et les suspensions.

Cette idée lui est d'abord venue en étudiant „l'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine" [1]).

Il trouva, qu'avec la gélatine aqueuse il est chose facile d'obtenir pour ainsi dire toutes les substances amorphes insolubles sous forme de solution colloïdale, et il s'explique ce phénomène en admettant, que dans ce milieu l'agglomération des molécules en particules visibles est empêchée ou excessivement retardée. Mais ces particules invisibles ne sont pas en repos dans cette solution, et dans l'argent colloïdal qui, formé dans un milieu de gélatine par l'action du formaldéhyde sur le nitrate d'argent, est au commencement totalement transparent, mais dépose après quelque temps un miroir d'argent, on a un exemple, qu'elles s'unissent en particules visibles. Aussi le phénomène, bien connu dans la photographie, de la maturation de la gélatine au bromure d'argent est expliqué par une agglomération des particules, et L. d. B. démontra qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours avec M. Eden à l'existence de plusieurs modifications du bromure d'argent, ni d'admettre avec M. Luther qu'on ait affaire ici à une action réductrice de la gélatine.

Dans un mémoire suivant [2]) L. d. B. fixa l'attention sur le fait, qu'on revient de deux manières, par voie optique et par voie chimique, sur des valeurs, qui sont d'un même ordre de grandeur, pour le diamètre des particules qui, en

---

[1]) Ce Rec., XIX, 236.

[2]) Ce Rec., XIX, 251.

Digitized by Google

solutions colloïdales, polarisent la lumière réfléchie, et il posa la question, s'il ne serait pas possible, en appliquant la méthode optique de TYNDALL, de démontrer la présence des molécules dans les dissolutions.

A cette question une réponse affirmative a été donnée dans une recherche, exécutée avec M. WOLFF [1]), où L. d. B. donna la preuve, qu'en formant d'après M. SPRING, le vide optique dans une dissolution il se produit une réflexion lumineuse appréciable avec des substances, d'un poids moléculaire élevé, véritablement solubles dans l'eau comme p. e. le saccharose et le raffinose. Aussi dans d'autres dissolvants: l'alcool méthylique, le chloroforme et l'éther acétique, la même chose a lieu; la tristéarine et le benzoylraffinose donnent une luminescence forte. Ainsi les solutions véritables de substances à poids moléculaire élevé sont susceptibles de provoquer la diffraction de la lumière aussi bien que les solutions colloïdales, ce qui prouve la continuité, qui existe entre les solutions véritables, les pseudo-solutions et les suspensions.

Dans cet ordre d'idées on peut se figurer, combien L. d. B. fut frappé du résultat d'une expérience, exécutée par M. VAN CALCAR qui, au cours de ses études clinico-bactériologiques, avait observé, qu'une solution de sulfocyanate de potassium devient plus concentrée dans la partie extérieure, quand on la centrifuge.

C'était une nouvelle preuve pour sa théorie, car de même qu'on sépare ainsi la graisse en suspension dans le lait, de même on peut provoquer une variation de concentration dans une solution véritable.

En commun avec M. VAN CALCAR [2]) il continua cette recherche et démontra, non seulement le changement de concentration pour plusieurs substances, mais aussi la possibilité d'une cristallisation du corps dissout par centrifugation.

---

[1]) Ce Rec., XXIII, 155.
[2]) Ce Rec., XXIII. 218.

Digitized by Google

C'est la dernière recherche expérimentale, que L. d. B. a exécuté, et j'arrive à la fin de mon aperçu de ses travaux les plus importants. J'ai passé sous silence bien d'autres et je donne ci-dessous la liste complète de ses publications. J'espère, que j'aurai réussi dans mes efforts pour donner une idée de tous les faits et de toutes les considérations nouvelles, dont LOBRY DE BRUYN, dans sa vie si laborieuse, a enrichi la science chimique.

Amsterdam, Mars 1905.

Digitized by Google

Liste chronologique et complète des travaux de

C. A. LOBRY DE BRUYN.

Rec. = Ce Recueil.
B. B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
K. A. = Verslagen der Kon. Academie van Wetenschappen te Amsterdam.
Ch. Z. = Chemiker Zeitung.

1883. Sur la réaction entre le métadinitrobenzène et le cyanure de potassium en solutions alcooliques Rec. II, 205.

Sur le remplacement du groupe AzO_2 par un oxyalkyle. Rec. II, 236.

Sur la réaction entre l'ortho- et le paradinitrobenzène et le cyanure de potassium et sur la séparation de l'orthodinitrobenzène de ses isomères. Rec. II, 238.

1884. Sur l'acide propénylglycolique. Bull. de la Soc. Chim. de Paris, 42, p. 159.

Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol. Bull. de la Soc. Chim. de Paris, 42, p. 161.

Etudes cristallographiques. Preuve pour l'identité des deux places ortho dans le noyau benzénique. Rec. III, 383.

Sur l'acide propionique, le bromure et le di-cyanure de propionyle. Rec. III, 387.

Digitized by Google

1885. Sur l'acide éthénylglycolique. Rec. IV, 221.
Note sur la formation de produits de condensation de l'acroléine. Rec. IV, 231.

1886. Zur Darstellung von Knallquecksilber. B. B. 19, 1370.
Samenstelling van een brandbluschmiddel. Maandbl. voor Natuurwetenschappen 1886, 202.

1890. Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:
I. Sur le trinitrobenzène dissymétrique (1. 2. 4.) Rec. IX, 184.
II. Sur la transformation de l'orthochloro- et orthobromonitrobenzène en orthonitroanisol et orthonitrophénétol. Rec. IX, 197.
III. Sur la formation du dinitrophénol symétrique. Rec. IX, 208.
IV. Sur la substitution directe dans la série aromatique. Rec. IX, 210.

1891. Sur l'hydroxylamine libre. (Communication provisoire). Rec. X, 100.
Sur le dosage du soufre dans le cuivre rouge. Rec. X, 125.
Sur l'explosivité de l'azotate d'ammonium. Rec. X, 127.
L'examen du beurre par l'Oleoréfractomètre, (avec F. H. van Leent). Rev. internat. des Falsific: 5, 27 et 78.
Un appareil pour déterminer indirectement les tensions de vapeur. Rec. X, 132.
Le dosage volumétrique du cuivre selon la méthode de De Haen (avec F. H. van Leent), Rec. X, 119.
Ueber die Substitution der Nitrogruppe durch Chlor und Brom. B. B. 24, 3749.

1892. L'hydroxylamine I. Rec. XI, 18.
Les alcools méthylique et éthylique comme dissolvants. Rec. XI, 112.
Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel. Z. ph. 10, 782.

Digitized by Google

1892. Het loodbindend vermogen van beenderkool bevattende filters. Maandbl. voor Natuurwetenschappen 1892, No. 7.

1893. Préparation de l'orthodinitrobenzène. Rec. XII, 231.
Analyse du phosphure d'étain par le brome liquide. Rec. XII, 262.
Dérivés ammoniacaux cristallisés d'hydrates de carbone (avec A. P. N. Franchimont). Rec. XII, 286.
Darstellung des o. Dinitrobenzols. B. B. 26, 266.
Ueber Methyl- und Aethylalkohol. B. B. 26, 268.
Zouthydraten in methylalkoholische oplossing. Verhandelingen van het Natuur- en Geneeskundig Congres te Groningen.
Zusammenhang zwischen Reissfestigkeit und Feuchtigkeitsgehalt bei Hanf und Flachs. Ch. Z. 17, 172 und 1432.
Mineralöle auf Schiffen in den Tropen. Ch. Z. 17, 1412.
Analyse von mit Mineralöl gemischtem Spermacetöl. Ch. Z. 17, 1453.

1894. Formation directe des β-alkylhydroxylamines. Rec. XIII, 46.
Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:
V. Etude comparative des trois dinitrobenzènes (Première partie). Rec. XIII, 101.
VI. Sur le trinitrobenzène et le dinitrophénol symétriques (avec F. H. van Leent). Rec. XIII, 148.
Sur la maltose et son anhydride (avec F. H. van Leent). Rec. XIII, 208.
Sur l'hydrazine (diamide) libre. Rec. XIII, 433.
Beständigkeit und Darstellung des freien Hydroxylamins. B. B. 27, 967.
Some experiments with free hydroxylamine. Chem. News 70, 111.
Untersuchung über Kautschukgegenstände (mit F. H. van Leent) Ch. Z. 18, 309.

Digitized by Google

1894. Ueber die an Kautschukgegenstände zu stellenden Forderungen. Ch. Z. 18, 329.

Das Oleorefractometer in der Butteranalyse. Ch. Z. 18, 1400.

Die Brullésche Methode zur Untersuchung der Butter. Ch. Z. 18, 1341.

1895. Préparation de l'hydrate d'hydrazine. Rec. XIV, 82.

Sur l'hydrate d'hydrazine. Rec. XIV, 85.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:

VII. Le sodium et les alcalis caustiques par rapport à quelques substances polynitrées. Rec. XIV, 89.

VIII. Influence du groupe méthyle sur les propriétés des groupes nitro. Rec. XIV, 95.

Dérivé ammoniacal de la d-glucose. Rec. XIV, 98.

Sur le point d'ébullition de la nitroglycérine. Rec. XIV, 131.

Dérivés ammoniacaux de quelques sucres (lactose, maltose, galactose, xylose, arabinose, rhamnose) (avec. F. H. van Leent). Rec. XIV, 134.

Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés:

IX. Sur le trinitrobenzène symétrique (avec F. H. van Leent). Rec. XIV, 150.

Action des alcalis dilués sur les hydrates de carbone I. (Expériences provisoires). Rec. XIV, 156.

Action des alcalis sur les sucres, II: Transformation réciproque des uns dans les autres des sucres glucose, fructose et mannose (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XIV, 203.

Einwirkung von Alkaliën auf Kohlehydrate (mit W. Alberda van Ekenstein). B. B. 28, 3078.

Ueber die Ammoniakderivate der Kohlehydrate. B. B. 28, 3082

Ueber das freie Hydrazin. B. B. 28, 3085.

Digitized by Google

1895. Darstellung und einige Eigenschaften des Hydrazinhydrats. B. B. 28, 3086.
Petroleumbildung aus Thran als Vorlesungsversuch. Ch. Z. 19, 851.
Ueber eine bequeme Darstellungsweise der stereochemischen Formeln der Kohlehydrate. Ch. Z. 19, 1682.

1896. L'hydrazine libre I. Rec. XV, 174.
Action des iodures alkylés sur l'hydroxylamine. (Rectification). Rec. XV, 185.
Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose (avec F. H. van Leent). Rec. XV, 81.
Contributions à la connaissance des corps aromatiques nitrés (avec F. H. van Leent):
X. Substitution directe des groupes nitro par le chlore (brome) par l'action de l'acide chlor- (brom) hydrique. Rec. XV, 84.
XI. Action de la potasse méthylalcoolique sur l'acide trinitrobenzoïque. Rec. XV, 89.
Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XV, 92.
Sur quelques nouvelles hydrazones des sucres; les naphtylhydrazones et les phénylhydrazones alkylées (méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl- et benzyl.) I (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XV, 97.
Sur les méthyl-, éthyl-, amyl-, allyl-, benzylphénylhydrazones et les β-naphtylhydrazones des sucres (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XV, 225.
Der Entflammungspunkt von Petroleum. Ch. Z. 20, 251 und 624.

1897. Action des alcalis sur les sucres (avec W. Alberda van Ekenstein):
IV. Remarques générales. Rec. XVI, 257.
V. Transformation de la galactose. Les tagatoses et la galtose. Rec. XVI, 262.
VI. La glutose et la pseudo-fructose. Rec. XVI, 274.

Digitized by Google

1897. Action de l'eau bouillante sur la fructose. Rec. XVI, 282.
Het chitosamine z. g. glucosamine, K. A., 1897, 317.
Eine bequeme Form der Pipette. Ch. Z. 21, 669.

1898. Action de l'eau sur l'acroléine bibromée. Rec. XVII, 259.
De substitutiesnelheid van een nitrogroep door een oxyalkyl. K. A., 1898, 166.

1899. Corps aromatiques nitrés:
XII. Etude comparative des trois dinitrobenzènes (avec A. Steger). Rec. XVIII, 9.
Influence de l'eau sur la vitesse de transformation de l'ortho-dinitrobenzène par le méthylate et l'éthylate de sodium (avec A. Steger). Rec. XVIII, 41.
Un dérivé ammoniacal du fructose. Rec. XVIII, 72.
La chitosamine libre (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 77.
Action des alcalis sur les sucres. VI Le maltose, le lactose et le mélibiose (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 147.
Les combinaisons benzaliques de quelques alcools polyatomiques (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 150.
Sur l'hydrazine libre. Rec. XVIII, 297.
Sur la démonstration de la force relative des acides. Rec. XVIII, 299.
Préparation de formose au moyen d'hydroxydé de plomb amorphe (avec W. Alberda van Ekenstein), Rec. XVIII, 309.
Influence de l'eau sur la vitesse de formation des éthers ordinaires (avec A. Steger). Rec. XVIII, 311.
Les combinaisons benzaliques de quelques oxyacides (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XVIII, 305.
Ueber das freie Chitosamin. B. B. 31, 2476.
Het isodialdaan (met H. C. Bijl). K. A. 1899, 112.
d-Sorbose en l-sorbose (ψ-tagatose) en hunne configuratie (met W. Alberda van Ekenstein). K. A. 1899, 295.

Digitized by Google

1899. Die Explodirbarkeit des reines Kaliumchlorats. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 633.

1900. L'état physique de substances, insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine. Rec. XIX, 236.
Quelques remarques sur la grandeur des particules présentes dans les solutions colloïdales ou pseudo-solutions. Rec. XIX, 251.
Sur l isodialdane (tétraldane) de Würtz. (avec. H. C. Bijl). Rec. XIX, 173.
Le d-sorbose et le l-sorbose (ψ-tagatose) et leur configuration (avec W. Alberda van Ekenstein.) Rec. XIX, 1.
Sur quelques dérivés nouveaux appartenant à la classe des sucres (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XIX, 178.
Overzicht van de resultaten eener vergelijkende studie der drie dinitrobenzolen. K. A. 1900, 342.
Een nieuwe soort formal- (methyleen-)verbindingen van sommige oxyzuren, (met W. Alberda van Ekenstein). K. A. 1900, 373.

1901. Une nouvelle classe de dérivés aldéhydiques (notamment formaliques ou méthyléniques) des oxyacides (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XX, 331.
Etude comparative des trois dinitrobenzènes:
III. Action du monosulfure de sodium (avec J. J. Blanksma). Rec. XX, 115.

1902. Dérivés formaliques ou méthyléniques des oxyacides II. (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XXI, 310.
Formaldehyd (methyleen)- derivaten van suikers en glucosiden (met W. Alberda van Ekenstein). K. A. 11, 152.
De kookpuntskromme voor het systeem: hydrazine + water, (met J. W. Dito. K. A. 11, 155.
Unlösliche anorganische Körper in colloïdaler Lösung. B. B. 35, 3079.
Isomerie bei den β-Naphtylhydrazonen der Zucker. (mit W. Alberda van Ekenstein). B. B. 35, 3082.

Digitized by Google

1903. Les hydrates du sulfate de nickel et l'alcool méthylique. Rec. XXII, 407.

Les ions transportent-ils le dissolvant au cours de l'électrolyse? Rec. XXII, 430.

Les dérivés formaliques des sucres (méthylène-glucosides) (avec W. Alberda van Ekenstein). Rec. XXII 159.

Cristallisation et dissociation en solution solide (avec C. L. Jungius). Rec. XXII, 298.

Sur l'état dans lequel se trouvent les hydrates du sulfate de nickel en solution méthylalcoolique (avec C. L. Jungius). Rec. XXII, 421.

Sur la conductibilité électrique des hydrates du sulfate de nickel en solution méthylalcoolique (avec C. L. Jungius). Rec. XXII, 426.

Dissociatie in en kristallisatie uit vaste oplossing (met C. L. Jungius). K. A. 11, 698.

Het geleidingsvermogen van hydrazine en van daarin opgeloste stoffen (met Ernst Cohen). K. A. 11, 621.

Voeren de ionen gedurende de electrolyse het oplosmiddel mede? K. A. 12, 159.

De toestand van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcoholische oplossing (met C. L. Jungius). K. A. 12, 156.

1904. Etude comparative des trois dinitrobenzènes:

IV. Action du cyanure de potassium (avec J. W. van Geuns). Rec. XXIII, 26.

V. Abrégé des résultats. Rec. XXIII, 39.

Action du cyanure de potassium sur les corps aromatiques nitrés. Rec. XXIII, 47.

L'application de la méthode optique de Tyndall permet-elle la démonstration de la présence des molécules dans les dissolutions? (avec L. K. Wolff). Rec. XXIII, 155.

Sur le mécanisme de la synthèse de l'acide salicylique (avec S. Tymstra). Rec. XXIII, 385.

Digitized by Google

1904. Sur les variations de concentration de solutions et sur la cristallisation de substances dissoutes sous l'influence de la force centrifuge, (avec R. P. VAN CALCAR). Rec. XXIII, 218.

De Beckmann'sche verschuiving; de omzetting van acetophenonoxim in acetanilide en hare snelheid, (met C. H. SLUITER). K. A. 12, 813.

Concentratie-veranderingen in en kristallisatie uit oplossingen door centrifugaalkracht (met R. P. VAN CALCAR). K. A. 12, 936.

Kan door toepassing der optische methode van TYNDALL de aanwezigheid der moleculen in oplossingen worden aangetoond (met L. K. WOLFF). K. A. 12, 703 en 778.

Het mechanisme der salicylzuursynthese (met S. TYMSTRA Bz.). K. A. 13, 21.

Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl (mit ALPH. STEGER). Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 333.

Einfluss des Wassers auf die Geschwindigkeit der Aetherbildung, Vertheilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl- bezw. Aethylalkohol (mit ALPH. STEGER). Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 336.

Discours.

1887. Het Schietkatoen, Voordracht Marine-Vereeniging. Verslagen Marine-Vereeniging 1886—87, bl. 369.

1890. Het rookvrije buskruit, chemisch beschouwd; Voordracht Marine-Vereeniging. Verslagen Marine-Vereeniging 1890—91, bl. 76.

1896. De organisch-chemische Synthese, haar Macht en haar Toekomst. Rede, bij de aanvaarding van het

Digitized by Google

Hoogleeraarsambt in de Scheikunde aan de Gemeentelijke Universiteit te Amsterdam, uitgesproken den 2den November 1896. Amsterdam, Gebrs. Schröder.

1900. Openingsrede, gehouden op de Algemeene Vergadering van het Genootschap ter Bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 19 Oct., deel II, No. 19.

Amsterdam, Mars 1905.

Digitized by Google

Sur quelques dérivés chlorés des méthylals propylique et isopropylique[1],

PAR *M.* LEON STAPPERS.

J'ai entrepris, à l'invitation de M. le professeur LOUIS HENRY, l'étude de divers dérivés méthyliques et méthyléniques se rattachant aux alcools propylique et isopropylique chlorés.

A. — DÉRIVÉS MÉTHYLIQUES

α — chlorés: $H_2C < \begin{matrix} Cl \\ O—C_3 \end{matrix} \ldots$

1. — *Oxyde de méthyle α — chloré et d'isopropyle*

$$Cl—CH_2—O—CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3. \end{matrix}$$

Ce composé résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le méthanal aqueux en présence de l'alcool isopropylique.

Voici le détail d'une opération:

A 75 grammes de la solution aqueuse à 40 % du méthanal, ce qui correspond à une molécule de $H_2C = O$, on a ajouté 60 grammes, soit une molécule, d'alcool isopropylique. Les deux liquides se dissolvent mutuellement.

Le mélange, convenablement refroidi, a été saturé de gaz acide chlorhydrique sec. Au-dessus d'une couche liquide

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), no. 12, pp. 1161—1171, 1904.

Digitized by Google

inférieure, qui est une solution aqueuse d'acide HCl, vient surnager un liquide plus léger, qui est un mélange de cet éther méthylique chloré mixte et de méthylal bi-isopropylique. Le chlorure de calcium ne sépare que peu de chose de la couche inférieure. Le rendement en produit brut équivant à 63 % environ du rendement théorique. Quelques rectifications permettent de retirer de ce liquide le dérivé méthylique chloré à l'état de pureté et de le séparer du méthylal isopropylique: $H_2C—[O.CH.(CH_3)_2]_2$, qui bout à 118°5 (Arnhold).

Cet oxyde de méthyl-isopropyle monochloré $Cl—CH_2—O—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ constitue un liquide incolore, mobile, à odeur piquante.

Sa densité à 20°, par rapport à l'eau à la même température, est égale à 0.972.

Il bout, sous la pression de 760 millimètres, à 101°—102°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de Meyer, à la température d'ébullition de l'aniline, a été trouvée égale à 3.574.

Substance 0.1125 gr. Vol. de gaz exp. 25.9 c.c. Temp. de l'eau 15°. Haut. bar. 766 m.m.

La densité théorique est 3.749.

Son indice de réfraction pour la raie D, à la température de 18°, est 1.41136, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 27.72, alors que la théorie demande 27.144.

Ce corps est fort altérable à l'air ordinaire et répand des fumées, le chlore du composant $Cl—CH_2$ devenant, en présence de l'humidité de l'air, de l'acide HCl. Naturellement insoluble dans l'eau, il y disparaît rapidement en se transformant en ses générateurs.

Cette décomposition permet de faire aisément le dosage du chlore par titration; j'y ai trouvé 32.11 et 32.42 % de cet élément, alors que la formule en demande 32.71 %.

Digitized by Google

2. — *Oxyde de méthyle-isopropyle bichloré bi-primaire*

$$H_2C < \begin{matrix} O-CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix} \\ Cl \end{matrix}$$ [1])

Ce corps se produit dans les mêmes conditions que le précédent, à l'aide de la mono-chlorhydrine propylénique, alcool secondaire $ClCH_2-CH(OH)-CH_3$.

C'est un liquide incolore, fort altérable à l'air, comme le précédent et en présence de l'eau.

Il bout sous la pression de 763 millimètres à 162°—164°. Sa densité à 20° est égale à 1.197.

B. — DÉRIVÉS MÉTHYLÉNIQUES. — MÉTHYLALS ISOPROPYLIQUES

$$H_2C-\left(O-CH < \begin{matrix} C- \\ C- \end{matrix}\right)_2.$$

Ces corps se produisent de deux manières différentes:

a) Par la réaction des éthers méthyliques chlorés

$$H_2C < \begin{matrix} O-CH < \begin{matrix} C- \\ C- \end{matrix} \\ Cl \end{matrix}$$

sur le composé isopropylique correspondant, à fonction alcool, par conséquent dans la réaction précédente, action de HCl gaz sur le méthanal aqueux $H_2C=O$ aq., en présence de deux molécules de composé isopropylique. On soumet à l'action de la chaleur, pendant quelque temps, le composé primitivement formé.

b) D'une manière plus commode, par la réaction directe du poly-oxy-méthylène sur le composé alcoolique isopropylique.

A deux molécules de celui-ci, on ajoute une molécule de méthanal polymérisé $(H_2C=O)_n$ et quelque peu de chlorure ferrique anhydre. On chauffe pendant quelque temps au bain d'air; à une douce ébullition, ce mélange dans un appareil à reflux. La dépolymérisation s'accomplit aisément.

---

[1]) J'ai fait connaître autrefois le dérivé éthylique correspondant $Cl.CH_2-O-CH_2-CH_2Cl$, Eb. 153°, Corps remarquable par la différence d'aptitude réactionnelle du chlore dans les deux composants — CH_2Cl.
L. H.

Digitized by Google

La distillation fractionnée permet d'isoler sans difficulté le produit formé, alors que celui-ci est distillable.

Le rendement de ces opérations n'est que relativement satisfaisant: 38 grammes de chlorhydrine isopropylénique $ClCH_2—CH(OH)—CH_3$ avec 6 grammes de polyoxy-méthylène m'ont donné 15 grammes de produit, ce qui correspond à un rendement de 37 %.

1° Dérivés bichlorés.

Méthylal isopropylique symétrique bichloré bi-primaire

$$H_2C\begin{cases} O—CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3 \end{matrix} \\ O—CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3. \end{matrix} \end{cases}$$

Ce méthylal constitue un liquide incolore, mobile, peu odorant, d'une saveur amère très piquante.

Sa densité à 20° est égale à 1.150.

Il bout à 227°—228° sous la pression de 758 millimètres.

Son indice de réfraction pour la raie D, à 20°, est égal à 1.45607, d'où l'on déduit, pour la réfraction moléculaire, 47 511, alors que le calcul conduit à 47.583.

Le poids moléculaire de ce corps, déterminé par la cryoscopie dans la benzine, a été trouvé égal à 195.36 et 200.74. La formule correspond à 201.

Ce corps est stable en présence de l'air ordinaire et dans l'eau qui ne le dissout pas.

Le dosage du chlore a été effectué en chauffant le produit en vase clos avec une solution d'éthylate sodique dans l'alcool. On y a trouvé 35.45 et 35.27 % de cet élément, alors que la formule en demande 35.32.

Méthylal bi-propylique normal bisecondaire

$$H_2C < \begin{matrix} O.CH_2—CHCl—CH_3 \\ O.CH_2—CHCl—CH_3. \end{matrix}$$

La mono-chlorhydrine propylénique alcool primaire $H_3C—CHCl—CH_2(OH)$, préparée selon le procédé

Digitized by Google

indiqué l'an dernier par Louis Henry [1]), m'a fourni, dans les conditions indiquées précédemment, ce produit isomère du précédent; 65 grammes de cette chlorhydrine —CHCl— ont été consacrés à cet objet. Les premières rectifications de la masse liquide ont été opérées sous une pression très raréfiée.

Ce corps rappelle en tous points son isomère iso, à chaîne carbonée ramifiée.

Sa densité à 20° est égale à 1.145. Il bout sous la pression ordinaire à 228°.

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans la benzine, est 196.29 et 198.04, au lieu de 201 selon la formule.

Son indice de réfraction est 1.45307, qui correspond à 47.453 comme pouvoir réfringent moléculaire, alors que la formule indiquée demande 47.593.

On y a trouvé 35.27 et 35.40 % de chlore, alors que la théorie en demande 35.32 %.

Il est assez remarquable que ces deux composés isomères ont la même volatilité.

Les composés à chaîne carbonée rectiligne ont généralement un point d'ébullition plus élevé que les composés isomères à chaîne carbonée ramifiée. Ici cette différence est compensée par la différence de nature du composant éther haloïde, primaire $—CH_2Cl$ dans le composé iso-propylique, secondaire —CHCl— dans le composé propylique proprement dit.

Le composé isomère de l'un de ces deux méthylals, mais bi-primaire $H_2C—(O—CH_2—CH_2CH_2Cl)_2$, a été décrit précédemment par Louis Henry [2]).

Ce corps résulte de l'action de l'acide HCl gazeux sur

---

[1]) Voir Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), année 1903, pp. 406 et suivantes. — Ce Recueil, T. XXII, p. 209.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, T. XXIX (3), p. 223 (année 1895).

Digitized by Google

la solution de la monochlorhydrine tri-méthylénique $(HO)CH_2-CH_2-CH_2Cl$ — deux molécules — dans le méthanal $(H_2C=O)$ aq. de 40 %.

Il bout sous la pression ordinaire à 255°—258°. On voit que les rapports habituels de volatilité entre les dérivés propyliques, C—C—C, primaires et secondaires sont ici conservés.

2° Dérivés tétrachlorés.

1. — *Méthylal isopropylique tétrachloré symétrique.*

$$H_2C < \begin{matrix} O-CH.(CH_2Cl)_2 \\ O-CH.(CH_2Cl)_2. \end{matrix}$$

Ce corps résulte de l'action du poly-oxy-méthylène, dans les conditions indiquées, sur la di-chlorhydrine glycérique bi-primaire $ClCH_2-CH(OH).CH_2Cl$. 129 gr. de celle-ci et 15 grammes de $(CH_2=O)_n$ ont été mis en réaction en présence de quelques fragments de Fe_2Cl_6.

Le produit immédiat de l'opération a été soumis à la distillation sous une pression de 107 millimètres environ, et a passé vers 220°.

J'en ai recueilli 38 à 39 grammes ce qui correspond à un rendement d'environ 45 %.

Le produit de la distillation se prend en une masse cristalline par le refroidissement. J'ai trouvé dans ce composé 52.55 et 52.49 % de chlore, alors que la formule en demande 52.59.

Le méthylal isopropylique tétrachloré symétrique constitue un beau corps solide, d'une parfaite blancheur, insoluble dans l'eau et stable à l'air.

Il fond à 51° et bout vers 220° sous la pression de 107 millimètres.

Son poids moléculaire, à la suite de déterminations cryoscopiques dans la benzine, a été trouvé égal à 276.3; la formule correspond à 270.

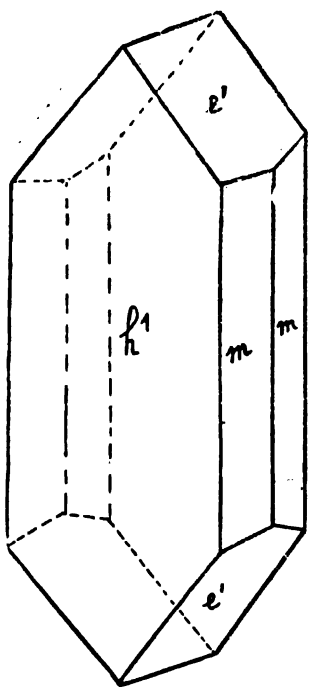
Ce corps est insoluble ou fort peu soluble dans la pétro-

Digitized by Google

léine, mais il se dissout aisément dans la benzine, l'éther ordinaire et le chloroforme. Il est susceptible de cristalliser de ces solutions par évaporation spontanée en cristaux magnifiques, d'un grand éclat et susceptibles d'atteindre quelques centimètres de longueur. Leur aspect extérieur indique qu'ils appartiennent au système clinorhombique.

M. le professeur Kaisin a bien voulu en faire l'examen. Voici la note qu'il m'a remise à ce sujet et pour laquelle je lui exprime tous mes remerciements:

Les cristaux qui ont été étudiés sont extrêmement bien formés: leurs faces, parfaitement planes et brillantes, permettent des mesures fort exactes. Leur dimension va de quelques millimètres à 2 $^1/_2$ centimètres. Les grands cristaux sont tous très régulièrement formés et leurs faces ne fournissent pas de moins bonnes images goniométriques que les faces des plus petits.



On reconnaît à première vue la symétrie monoclinique: tous les cristaux examinés présentent les mêmes faces:

$$m = (110) \quad h' = (100) \quad e' = (011).$$

On a mesuré:

$$\begin{aligned} m' \; m \; (\text{sur } x) &= 140°27' \\ h' \; m \qquad\quad &= 70°13'30'' \\ e' \; m \qquad\quad &= 37°11'30'' \\ e' \; e' \; (\text{sur } z) &= 108°19' \end{aligned}$$

d'où l'on tire:

$$\alpha (= h'p) = 82°50'$$
$$a : b : c = 2.787 : 1 : 1.384.$$

Il existe dans ces cristaux un plan de clivage facile parallèle à h'; un autre clivage, distinct, mais assez imparfait, se montre suivant y'.

Digitized by Google

On aperçoit au travers de *h'*, en lumière convergente, l'image d'un des axes optiques: ceux-ci sont contenus dans le plan de symétrie [1]).

2. — *Méthylal propylique normal tétrachloré bi (primaire-secondaire)*

$$H_2C < \begin{matrix} O.CH_2—CHCl—CH_2Cl \\ O.CH_2—CHCl—CH_2Cl. \end{matrix}$$

J'ai obtenu ce composé par la méthode ordinaire, à l'aide de la dichlorhydrine glycérique dissymétrique: $CH_2Cl—CHCl—CH_2(OH)$.

Celle-ci a été préparée par la combinaison directe du chlore avec l'alcool allylique. Je crois inutile de revenir sur cette réaction bien connue.

J'ai trouvé dans ce corps 52.14 et 52.26 % de chlore, alors que la formule correspond à 52.59.

A l'inverse de son isomère le composé précédent, ce composé constitue un liquide incolore, assez épais et peu mobile. Je ne suis pas parvenu à le congeler dans un mélange réfrigérant de neige et de chlorure de calcium hydraté; il y devient seulement fort épais et perd sa fluidité.

Sa densité à l'état liquide est égale, à 20°, à 1.370.

Son indice de réfraction pour la raie D à 20° est égal à 1.49399, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire de 57.381, alors que la théorie conduit à 57.477.

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans la benzine, a été trouvé égal à 275 et 270.94; la formule correspond à 270.

---

[1]) Ces cristaux seront l'objet d'un nouvel examen en même temps que ceux d'autres composés analogues, renfermant les systémes $CH < \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br, \end{matrix}$ — $CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Br, \end{matrix}$ et — $CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2I, \end{matrix}$ tous corps remarquables par leur aptitude à prendre l'état cristallin.

L. H.

Digitized by Google

Ce travail été fait au laboratoire de chimie génerale de l'Université de Louvain.

Je me fais un devoir d'exprimer à MM. les professeurs Louis Henry et Paul Henry mes bien vifs remerciements pour leur bienveillante et efficace intervention dans ces recherches, que j'ai été au regret de ne pas pouvoir rendre plus complètes, à cause de ma santé qui a laissé à désirer.

Digitized by Google

Sur l'isopropanol trichloré 1.1.1 $Cl_3C-CH(OH)-CH_3$.[1]

PAR M. ÉDOUARD VICTORIA, S. J.

Les dérivés chlorés des alcools sont des corps qui présentent un puissant intérêt, tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique. Ils permettent, en effet, de déterminer les relations d'influence réciproque des radicaux —OH et —Cl, deux des plus importants parmi les radicaux fonctionnels des composés carbonés.

C'est à partir de l'étage C_2 que l'on rencontre des alcools chlorés où le composant alcool est intact. La série de chloruration de l'alcool éthylique est aujourd'hui complète, et je rappelle volontiers que c'est dans le laboratoire de Louvain que le second de ses termes, l'alcool bichloré $Cl_2CH-CH_2(OH)$, a été mis au jour par M. le professeur DELACRE. A l'étage C_3, on rencontre un certain nombre d'alcools de cette sorte se rattachant aux alcools propylique primaire $H_3C-CH_2-CH_2(OH)$ et isopropylique $H_3C-CH(OH)-CH_3$: ce sont les monochlorhydrines propyléniques.

$$H_3C-CHCl\quad-CH_2(OH)$$
$$H_3C-CH(OH)-CH_2Cl$$

et les dichlorhydrines glycériques d'ordres divers

$$ClH_2C-CHCl\quad CH_2(OH)$$
$$ClH_2C-CH(OH)-CH_2Cl.$$

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 11, pp. 1087—1123, 1904.

Digitized by Google

Mais on ne connaissait guère, l'an dernier, au moment où j'ai commencé ces recherches, les alcools propyliques polychlorés renfermant plusieurs atomes de chlore fixés sur le même atome de carbone, voisin du composant alcool.

A l'invitation de M. le professeur Louis Henry, je me suis proposé de combler cette lacune en préparant les alcools isopropyliques bi- et trichlorés, qui, avec la chlorhydrine isopropylénique, représentent les dérivés de méthylation des trois alcools éthyliques chlorés.

$$H_3C—CH(OH)—CH_2Cl$$
$$CH_2(OH)—CH_2Cl$$
$$H_3C—CH(OH)—CHCl_2$$
$$CH_2(OH)—CHCl_2$$
$$H_3C—CH(OH)—CCl_3$$
$$CH_2(OH)—CCl_3.$$

J'aurais eu ainsi à ma disposition une série complète de composés permettant de déterminer, par les faits, l'influence exercée sur le caractère alcool secondaire par une quantité régulièrement progressive de chlore.

Pour obtenir ces composés, je ne pouvais évidemment pas songer à m'adresser à l'action directe du chlore sur la mono-chlorhydrine isopropylénique $H_3C—CH(OH)—CH_2Cl$. Cette action mériterait sans doute d'être examinée à fond: on peut prévoir déjà que, le chlore se portant de préférence sur le composant alcool secondaire $<CH(OH)$, elle équivaudrait en fin de compte à l'action du chlore sur l'acétone.

Je me suis adressé dans ce but à la méthode si avantageuse de préparation des alcools secondaires imaginée par M. Grignard, au cours du développement objectif de la méthode si féconde des synthèses organo-magnésiennes. On sait avec quelle facilité l'aldéhyde acétique $H_3C—CH=O$ se transforme en alcool isopropylique par l'emploi des composés méthylo-magnésiens. Les aldéhydes mono-, bi- et trichlorées

Digitized by Google

$$ClCH_2—CH=O$$
$$Cl_2CH-CH=O$$
$$Cl_3C—CH=O$$

devaient, selon les analogies les mieux établies, me fournir les trois alcools isopropyliques chlorés.

$$ClCH_2—CH(OH)—CH_3$$
$$Cl_2CH—CH(OH)—CH_3$$
$$Cl_3C—CH(OH)—CH_3.$$

Le dérivé mono-chloré existant déjà, et les aldéhydes mono- et bichlorées

$$ClCH_2—CH=O$$
$$Cl_2CH—CH=O$$

étant des composés d'une préparation laborieuse, alors que le dérivé trichloré ou le chloral $Cl_3C—CH=O$ constitue, au moins à l'état d'hydrate, un produit commercial, c'est par ce dernier que j'ai commencé cette recherche. Il s'est fait malheureusement, comme cela arrive fréquemment, que le manque de temps ne m'a pas permis de réaliser complètement l'œuvre que j'avais en vue, et c'est ainsi que j'ai l'honneur de rendre compte seulement, dans ce travail, de la préparation et des propriétés de l'isopropanol trichloré $CCl_3—CH(OH)—CH_3$.

L'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ n'est pas un composé absolument nouveau dans la série des dérivés isopropyliques. Il fut mis au jour par M. Garzarolli—Turnlackh, en 1881 [1]), au cours de ses remarquables travaux concernant l'action des composés organo-zinciques sur le chloral $Cl_3C—CH=O$.

On sait que le zinc-éthyle $(C_2H_5)_2Zn$ agit sur le chloral anhydre à la façon d'un réducteur hydrogénant et le transforme en alcool trichloré $CCl_3—CH_2(OH)$ [2]). L'aldéhyde

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie. t. CCIX, p 77 (année 1881).
[2]) Garzarolli—Turnlackh, loc. cit., p. 63.

Digitized by Google

bichlorée en est, dans une réaction analogue, transformée en alcool bichloré $Cl_2CH—CH_2(OH)$ [1]). Le zinc-méthyle $(H_3C)_2Zn$ se comporte tout autrement, et sa réaction est d'un genre synthétique. Elle donne lieu à l'alcool isopropylique trichloré $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$. Il est probable que cette réaction, outre qu'elle nécessite l'emploi d'un composé dont le maniement aussi délicat qu'est celui du zinc-méthyle, est d'un rendement peu avantageux, car l'auteur n'a eu à sa disposition qu'une fort petite quantité de matière, trop faible, dit-il, pour déterminer avec certitude le point d'ébullition de ce composé. Depuis 1881, quoiqu'il en annonçât l'intention, M. Garzarolli—Turnlackh n'est plus revenu, ou du moins n'a plus rien ajouté à la description très sommaire qu'il avait faite de ce composé.

Les choses en étaient là lorsque j'ai repris l'étude de ce corps, à la fin de l'an dernier.

Préparation de l'isopropanol trichloré.

L'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ se produit dans de bonnes conditions et sans difficultés sérieuses par la réaction du chloral anhydre sur l'iodo- ou le bromométhylure de magnésium $H_3C—Mg—X$ au sein de l'éther anhydre. Je crois inutile de revenir sur la préparation bien connue du chloral anhydre et celle du composé méthylo-magnésien. La solution de celui-ci dans l'éther anhydre est renfermée dans un ballon mis en communication avec un appareil à reflux. On y fait arriver, par petites portions successives, la solution du chloral anhydre dans deux ou trois fois son volume d'éther également anhydre.

J'ai employé à l'origine et j'ai continué à employer, vu qu'il est plus facile à manier que le bromure, surtout l'iodure de méthyle $H_3C—I$, éb. 42°. Pour une molécule de cet éther, il faut une molécule de chloral anhydre.

---

[1]) M. Delacre, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, t. XIII (3), p. 235 (année 1887).

Digitized by Google

La réaction se fait intensément et avec énergie: au commencement, chaque goutte de la solution éthérée du chloral tombant dans la solution du composé méthylo-magnésien fait entendre un sifflement et il se forme tout autour des nuages blancs. En même temps la masse liquide s'échauffe. Il est nécessaire d'agiter et de refroidir l'appareil en le plongeant dans l'eau froide. L'introduction de la solution chlor-aldéhydique étant terminée, on laisse les choses en place pendant quelques heures, puis on chauffe modérément au bain d'eau pendant une heure au plus. Cette partie de l'opération doit être surveillée avec soin; il arrive que des quantités assez notables de corps en présence n'ont pas réagi; celles ci venant à entrer en action à la faveur de l'échauffement, il peut se faire que la réaction devienne trop violente et que la masse liquide entre en une ébullition trop rapide. Un refroidissement énergique est nécessaire pour maintenir l'opération dans un calme relatif Alors que les choses se sont passées régulièrement, une croûte cristalline, blanche, adhère à la paroi interne du ballon. Par l'échauffement, il se développe une coloration rouge de plus en plus foncée.

Alors qu'il est totalement refroidi, le produit renfermé dans le ballon est introduit, par portions successives, dans de l'eau glacée acidulée par de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique.

La réaction se faisant selon l'équation

$$Cl_3C{-}CHO + CH_3{-}Mg.I = Cl_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.O.Mg.I$$

son produit constitue dans le ballon où s'exécute l'opération un corps cristallin. L'eau le décompose comme suit:

$$2\left(Cl_3C{-}CH < \begin{matrix} O.Mg.I \\ CH_3 \end{matrix}\right) + 2\,H_2O = 2\,Cl_3C.CH(OH.CH_3 + Mg(OH)_2 + MgI_2\ ^{1}).$$

[1]) On ajoute finalement au chloral le système $H{-}CH_3$

$$CCl_3-CH=O \qquad CCl_3{-}CH(OH){-}CH_3.$$

Dans d'autres synthèses d'alcools secondaires trichlorés où l'on part

Digitized by Google

La magnésie se dissout à l'aide de l'acide présent. Cette décomposition par l'eau n'est pas sans échauffer notablement la masse; aussi devient-elle, par suite de la mise en liberté d'iode, fort obscure. On la décolore à l'aide d'une solution de sulfite monosodique. La couche éthérée surnageante renferme l'isopropanol trichloré formé; il en reste toutefois une certaine quantité en dissolution dans le liquide aqueux: il vaut la peine de l'en retirer à l'aide de l'éther.

Après expulsion de l'éther par la distillation et décoloration nouvelle du produit brut restant, alors que de l'iode a encore été mis en liberté, il est avantageux de distiller la masse dans un courant de vapeur d'eau. On obtient ainsi un produit d'un plus bel aspect. Le produit liquide ainsi obtenu est purifié par des distillations fractionnées sous pression réduite. Il cristallise aisément par le refroidissement.

Le rendement de l'opération est d'environ 40 % du rendement théorique.

La mise en liberté de l'iode et la formation de produits goudronneux peuvent être rattachées, vraisemblablement, à la décomposition des composés iodés, formés à la suite de la réaction du chloral et de l'isopropanol trichloré lui-même sur le côté — Mg.I du produit immédiat de l'addition du composé organo-magnésien. Quoi qu'il en soit, on voit que le rendement final est inférieur à ce qu'il est dans d'autres opérations de ce genre.

Cela étant, je pouvais espérer de meilleurs résultats et une purification plus facile du produit en employant, au

---

d'aldéhydes comme telles, on ajoute, au contraire, le système chloroformique $H—CCl_3$. C'est le cas dans la formation du phényl-éthanol $C_6H_5—CH(OH)—CCl_3$:

$$C_6H_5 . CH = O + HCCl_3 = C_6H_5—CH(OH)—CCl_3 \text{ [1]}.$$

C'est un cas d'application intéressant de la belle réaction de Willgerodt, synthèse du triméthyl-carbinol trichloré $(CH_3)_2—C(OH)—CCl_3$ par la fixation de $HCCl_3$ sur l'acétone $(CH_3)_2 . CO$ en présence de KOH.

[1]) J. Jocicz, Chemischer Central-Blatt, 1897, t. I, p. 1018.

Digitized by Google

lieu de l'iodure, le bromure de méthyle que le commerce fournit à un prix si avantageux. J'ai constaté, en effet, que la réaction s'accomplit aussi dans de bonnes conditions, et même dans de meilleures conditions, avec le bromure de méthyle, mais la grande volatilité de ce produit, qui bout à + 5°, en rend l'emploi difficile à certains égards, et en somme je n'ai pas obtenu, n'ayant pas su non plus éviter la formation des masses goudronneuses, un meilleur rendement final qu'avec l'iodure.

Description et analyse.

L'isopropanol trichloré 1.1.1 constitue un corps solide, cristallin, incolore, d'une odeur camphrée très prononcée, comme, en général, les dérivés fortement chlorés de cette nature, et d'une saveur brûlante.

Il fond à 50° en tube capillaire et bout sans décomposition à 161°8 sous la pression de 774 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Ce corps possède dès la température ordinaire une tension notable de vapeur; aussi, conservé à l'air libre, disparaît-il rapidement. Il est nécessaire de le conserver dans des flacons bouchés. Voici quelques données qui préciseront cette propriété: introduit dans le vide barométrique, la pression étant 763 millimètres et la température extérieure 19°, sa vapeur saturée a déterminé une dépression de 3 millimètres; celle-ci a atteint 18 millimètres à 56° dans la vapeur de l'acétone et 115 millimètres à 100° dans la vapeur d'eau.

La détermination de la densité de la vapeur de ce corps a été faite de diverses façons:

a) Selon la méthode de V. Meyer, à la température d'ébullition de la nitrobenzine 205°.

Poids de la substance	0gr0310
Volume du gaz expulsé.	5cc8
Température.	19°
Pression barométrique	761mm

Digitized by Google

d'où l'on déduit 5.92, alors que la densité théorique correspondant à $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ est 5.65.

b) Selon la méthode cryoscopique dans la benzine.

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire . . .	167.9 164.7	163.5 [1])

L'isopropanol trichloré est peu soluble dans l'eau, au sein de laquelle il entre en fusion en constituant une couche huileuse inférieure. Il en est de même dans l'ammoniaque aqueuse. De ce liquide surfondu, il est susceptible de cristalliser, au cours du temps, en cristaux considérables et bien conformés.

Ce corps se dissout aisément dans la plupart des dissolvants ordinaires, les alcools méthylique, éthylique, etc., la glycérine, l'éther, l'acétone, le bisulfure de carbone, les hydrocarbures, tels que la pétroléine, la benzine, etc., le chloroforme, etc. On peut l'obtenir en beaux cristaux par évaporation spontanée lente, à la température de 6° à 10°, de diverses de ces dissolutions, telles que celles de l'éther, du chloroforme, de l'acétone, etc.

J'ai fait moi-même l'étude cristallographique de ce composé, étude qu'a bien voulu faire aussi M. le professeur

---

[1]) Une détermination de la densité de vapeur selon la méthode de Hofmann, dans la vapeur de l'aniline à 185°, a donné un résultat peu satisfaisant.

En voici les données:

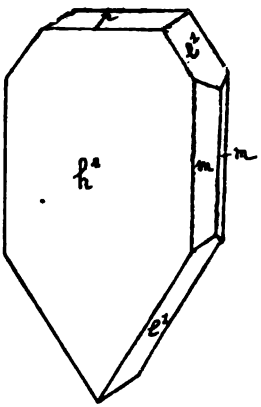
Substance	0gr0950
Pression barométrique. . .	777mm
Mercure soulevé	600mm
Tension de la vapeur . . .	177mm
Volume de la vapeur . . .	85cc8
Température	185°

ce qui correspond à 6.14, la densité théorique étant 5.95.

La dissociation moléculaire n'était sans doute pas encore complète dans ces conditions.

Digitized by Google

F. Kaisin. Voici la note qu'il m'a remise sur cet objet; en l'insérant dans mon mémoire, j'aime à lui exprimer mes bien vifs remerciements.



„Ces cristaux appartiennent au „système monoclinique, ils présen- „tent des formes hémimorphiques „(classe somatique de Groth) se „rapprochant beaucoup des formes „du tétrathionate de potassium décrit „par M. Fock [1]).

$h' = (100)$
$m = (110)$
$p = (001)$
$e^1 = (011)$

„Ils présentent un clivage imparfait suivant $g^1 = (010)$.

„Le plan des axes optiques est g^1.

„La face h^1 montre en lumière convergente l'image „d'un axe."

L'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ possède dans sa molécule un atome de carbone asymétrique, comme l'acide lactique ordinaire et ses dérivés. Je pouvais m'attendre à ce qu'il présentât l'hémiédrie dissymétrique dans ses cristaux et le pouvoir rotatoire dans ses solutions. L'examen que j'ai fait des cristaux n'a révélé aucune différence dans leur configuration, et l'essai des solutions de ce corps soit dans l'eau, soit dans l'éther, à l'aide du polaristrobomètre à franges de Wild, n'a révélé aucun indice de pouvoir rotatoire. Il y a lieu de croire que ce composé, comme en général les composés artificiels, produits de synthèses chimiques, est constitué des deux variétés, droite et gauche. Il n'a pas été en mon pouvoir d'en opérer la séparation ou de détruire l'une des deux variétés.

---

[1]) Fock, in Groth, Physikalische Krystallographie, p. 357, fig 207 (3e édition).

Digitized by Google

L'analyse de ce composé quant au chlore a donné les résultats suivants:

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Chlore % .	65.61	64.55	65.15

Le chlore a été transformé en chlorure sodique par l'éthylate sodique, en chauffant en vase clos.

Propriétés chimiques et dérivés.

L'isopropanol trichloré 1.1.1 renferme les trois composants $—CH_3$, $—CCl_3$ et $>C—OH$, auxquels peuvent se rattacher les propriétés et les dérivés de ce corps. C'est le le composant alcool $>CH(OH)$ qui a principalement fait l'objet de mon attention et de mes recherches

A. — Dérivés éthérés.

a) Acétate d'isopropyle trichloré. $CCl_3—CH(O.C_2H_3O)—CH_3$. Il résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool lui-même. On emploie ces deux corps en quantités équimoléculaires.

L'alcool solide se dissout d'abord dans le chlorure acide: le thermomètre marque alors un refroidissement d'au moins 12°.

La réaction commence dès la température ordinaire: on l'active par un léger échauffement. Alors que la cessation du dégagement de gaz acide HCl indique que la réaction est terminée, on peut soumettre le produit liquide au traitement ordinaire, lavage à l'eau tenant en dissolution du carbonate monosodique et dessiccation par $CaCl_2$ ou P_2O_5, etc.; il est plus simple et plus expéditif de distiller directement et immédiatement, la purification de l'éther obtenu étant des plus faciles à cause de l'élévation de son point d'ébullition.

L'acétate d'isopropanol trichloré constitue un beau liquide incolore, d'une forte odeur rappelant celle de l'éther acétique, d'une saveur amère mais non brûlante.

Digitized by Google

Sa densité à l'état liquide est à 13°, par rapport à l'eau à la même température, 1.353.

Il bout sans décomposition sous la pression de 766 millimètres à 180°—181°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur a été déterminée par la méthode de Meyer, dans la vapeur de la nitrobenzine.

Poids de la substance	0gr1089
Volume d'air expulsé.	13cc3
Pression barométrique	758mm
Température de l'eau.	17o5

Ces données conduisent à 6.9. La densité calculée est 7.12.

Les déterminations cryoscopiques du poids moléculaire dans la benzine ont donné le résultat suivant:

	Trouvé.	Calculé.
	—	—
Poids moléculaire.	205.2 201.6	205.5

Son indice de réfraction dans l'appareil de Pulfrich a été trouvé égal à 1.46017, ce qui conduit au pouvoir réfringent moléculaire 41.62, alors que le calcul correspond à 41.66.

Ce corps se congèle aisément dans un mélange réfrigérant énergique en cristallisant. Son point de fusion est à 8° au-dessus de 0°.

Il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans tous les dissolvants ordinaires, alcools, éther, chloroforme, benzine, etc.

Le dosage du chlore, transformé en chlorure par l'action de l'éthylate sodique en solution alcoolique à chaud, a fourni 52.06 %, alors que la théorie correspond à 51.82%.

Étant donnée la formule de structure de ce composé,

$$\begin{matrix} Cl_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH—O.CO—CH_3,$$

on remarquera que sa molécule renferme trois groupements hydrocarbonés, et notamment deux groupements méthyle

Digitized by Google

H_3C— inégalement placés vis-à-vis de l'oxygène. Cette circonstance donne de l'intérêt à l'action du chlore sur cet éther. Je regrette de n'avoir pas eu le temps de faire cette recherche expérimentale; j'espère être à même d'y revenir dans la suite.

b) Nitrate d'isopropyle trichloré. $Cl_3C—CH(NO_3)—CH_3$. On sait avec quelle facilité se forment les éthers nitriques à l'aide du mélange nitro-sulfurique. Non seulement l'éthérification est aisée, quelles que soient d'ailleurs, dans la plupart des cas, la fonction ou les fonctions autres exercées par le composé examiné, mais en général elle est complète, quel que soit le nombre d'hydroxyles alcooliques. M. Louis Henry a fait ressortir à diverses reprises l'importance de l'acide azotique pour la caractéristique et la détermination de l'extension de la fonction alcool[1]).

L'acide nitro-sulfurique, dont j'ai fait usage, résulte du mélange à volumes égaux des deux acides, nitrique et sulfurique. L'échauffement et la stabilité du complexe formé montrent suffisamment que les deux acides primitifs ont fait plus que se dissoudre mutuellement, et se sont chimiquement associés.

La préparation de ce dérivé nitrique est des plus aisées, car on n'a pas à craindre l'oxydation, le caractère alcool étant singulièrement affaibli dans l'isopropanol trichloré, comme je le ferai voir plus loin. On introduit par portions successives l'alcool dans le mélange nitrosulfurique en excès et l'on agite. L'éther nitrique formé constitue une couche liquide surnageante. Il est bon de renouveler cette manœuvre à diverses reprises et de laisser les choses en

---

[1]) Voir notamment: Recherches sur les dérivés éthérés des alcools et des acides polyatomiques. — § I. Sur les éthers nitriques des glycols. § II. Sur les éthers nitriques des acides-alcools, dans les Annales de chimie et de physique, 4e sér., t. XXVII (1872) et t. XXVIII (1873).

Digitized by Google

place quelque temps, l'éthérification ne se faisant pas ici avec la rapidité qu'elle met à s'effectuer dans la géneralité des cas.

L'éther nitrique formé a été lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium. Il ne peut être question de soumettre à la distillation un corps de cette nature.

Le nitrate d'isopropyle trichloré 1.1.1 constitue un liquide incolore ou faiblement jaunâtre, sans odeur appréciable, ayant pour densité à l'état liquide 1.499 à la température de 13°.

La détermination cryoscopique de son poids moléculaire dans la benzine a conduit aux chiffres 200.6 et 202.5, alors que la formule $Cl_3C—CH(NO_3)—CH_3$ correspond à 208.5.

Son indice de réfraction est 1.47892, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 39.44, alors que la théorie correspond à 38.93.

Chauffé, ce produit se décompose en dégageant des vapeurs nitreuses et chlorhydriques

J'ai trouvé dans ce composé 49.40 % de chlore, alors que la quantité calculée est 51.08. Sans doute que le produit, simplement desséché sur $CaCl_2$, était encore humide. Il eût fallu l'agiter avec quelques flocons de P_2O_5.

c) Je tenais à obtenir le benzoate d'isopropyle trichloré $Cl_3C—CH(O.CO.C_6H_5)—CH_3$. Cet éther devant être un corps solide, il était intéressant d'en connaître le point de fusion. J'ai vainement tenté de le faire par la réaction du chlorure de benzoyle, en présence du carbonate bisodique ou de la soude caustique; même après avoir chauffé au bain-marie, je n'ai obtenu que de l'acide benzoïque. Je rappellerai à cette occasion l'instabilité relative et le dédoublement facile du benzoate d'isopropyle $(H_3C)_2—CH(O.CO.C_6H_5)$ en propylène $CH_2 = CH—CH_3$ et acide benzoïque, sous l'action de la chaleur.

d) J'ai vainement tenté aussi d'obtenir les éthers chlorhydrique $CCl_3-CHCl—CH_3$ et bromhydrique CCl_3

Digitized by Google

—CHBr—CH_3 de l'isopropanol trichloré. Des quantités de matière assez notables ont été dépensées inutilement à ces essais infructueux. Voici quelques détails sur les opérations diverses qui ont été faites dans ce but.

En ce qui concerne l'éther chlorhydrique CCl_3—CHCl—CH_3, il n'y avait rien à attendre de l'action de l'acide chlorhydrique lui-même, après ce que j'avais constaté en ce qui concerne l'acide bromhydrique, action que je rapporterai plus loin. Je me suis adressé aux deux chlorures du phosphore, PCl_3 et PCl_5, et au chlorure de thionyle $SOCl_2$.

Quant au pentachlorure de phosphore, j'ai exécuté cette réaction par deux fois:

a) 15 grammes d'isopropanol trichloré et 20 grammes de PCl_5.

b) 20 grammes de composé alcoolique et 25 grammes de PCl_5.

La réaction s'établit déjà à froid, il se dégage du gaz acide HCl, qui fait mousser la masse. On chauffe légèrement. La masse est traitée par l'eau; on en entraîne par un courant de vapeur le dérivé chlorhydrique CCl_3—CHCl —CH_3 qui a pu se former. La quantité en est très faible; après dessiccation, cette petite portion de liquide a bouilli sans point fixe de 100° à 200°. La plus grande partie de la masse reste dans le ballon sous forme d'une masse jaunâtre, très épaisse, qui ne cristallise ni par le refroidissement ni par la dessiccation sur H_2SO_4. Ce sont sans doute des phosphate et chloro-phosphates résultant de la réaction de $OPCl_3$ sur le propanol trichloré.

J'ai alors essayé l'action du trichlorure de phosphore, et j'ai soumis à un léger échauffement un mélange de 2 molécules de PCl_3 avec 3 molécules de l'alcool trichloré, proportion que l'on emploie habituellement dans le but de faire, par cette voie, des éthers chlorhydriques. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et de la distillation du produit brut de la réaction, j'ai retiré un liquide

Digitized by Google

passant vers 110° et un autre vers 225°—230°. Je n'ai pas eu assez de substance pour continuer jusqu'au bout l'examen des produits de cette réaction.

Plus tard, j'ai encore fait agir le PCl_5 sur l'acétate d'isopropyle trichloré, à molécules égales

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH(O.CO.CH_3) + Cl_2PCl_3 = \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHCl + CH_3—COCl + OPCl_3$$

A côté d'une portion bouillant vers 100°—120° et renfermant du $POCl_3$, j'ai retiré beaucoup d'acétate non altéré.

J'ai eu recours en fin de compte au chlorure de thionyle $SOCl_2$. On sait que ce corps a été employé avantageusement pour obtenir certains éthers chlorhydriques (méthode de H. Mayer). 16 grammes d'isopropanol trichloré ont été mis en réaction avec 13 grammes de chlorure de thionyle $SOCl_2$, dans un ballon d'environ 100 centimètres cubes, muni d'un réfrigérant ascendant. Un léger échauffement détermine la réaction; il se dégage abondamment des gaz acides HCl et SO_2. Le dégagement de ceux-ci ayant cessé, le liquide a été distillé sous pression réduite et redistillé ultérieurement sous la pression ordinaire. De 100° à 160°, il passe peu de chose: la presque totalité a passé de 200° à 230°; ce produit ne pouvait pas être l'éther cherché, car celui-ci doit bouillir plus bas que l'alcool lui-même. Ce liquide fume à l'air et réagit vivement avec l'eau en dégageant les gaz HCl et SO_2; de cette masse, il se dépose après quelque temps des cristaux de l'alcool isopropylique trichloré primitif. Je présume que ce composé représente une sorte d'éther chlorosulfureux de l'isopropanol,

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH—OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + ClSOCl = HCl + H.\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ C—O(SOCl) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH—O.SOCl \\ | \\ CH_3 \end{array} + HOH = \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + HO.SO.Cl$$

c'est-à-dire

$$HCl + SO_2.$$

L'aptitude à l'éthérification de HBr étant notablement plus grande que celle de HCl, j'avais espéré obtenir l'éther bromhydrique CCl_3—CHBr—CH_3 par la réaction de l'acide HBr gazeux sur l'isopropanol trichloré. 10 grammes de celui-ci ont été consacrés à cet objet: on y a fait arriver de l'acide HBr gazeux. Aucune réaction ne s'établit à froid. Alors l'alcool a été fondu et maintenu comme tel au bain-marie; très peu de HBr gazeux s'y dissout. Le passage du gaz a duré pendant trois quarts d'heure, sans que deux couches apparussent. L'alcool ainsi saturé de HBr a été enfermé dans un tube scellé et chauffé au bain d'eau pendant dix-sept heures, sans que le gaz HBr ait disparu.

Je reviendrai plus loin sur les conséquences à tirer de cette inertie d'un agent aussi puissant que HBr.

B. — Déshydratation.

L'isopropanol trichloré étant CCl_3—CH(OH)—CH_3, sa déshydratation ne peut s'opérer qu'en un sens pour fournir l'isopropylène trichloré CCl_3—CH = CH_2. Sous ce rapport, mes prévisions ont été entièrement justifiées. Cette déshydratation s'accomplit très nettement sous l'action de l'anhydride phosphorique P_2O_5.

L'alcool est mélangé avec un léger excès d'anhydride et chauffé dans un petit ballon au bain d'air ou au bain d'huile. La masse mousse passablement et il se dégage quelque peu de gaz HCl. En distillant sous pression raréfiée, on facilite l'évacuation du produit: celui ci passe absolument clair dès l'origine. Une seule rectification suffit pour l'obtenir à l'état de pureté.

Digitized by Google

On a trouvé dans ce produit 73.36 % de chlore, alors que la formule $Cl_3C-CH=CH_2$ en demande 73.21 %.

Le propylène trichloré ainsi obtenu constitue un liquide limpide, mobile, incolore, d'une forte odeur aldéhydique. Sa densité à 13° est 1.359. Il se congèle sans difficulté, en cristallisant, dans un mélange de neige carbonique et d'éther. Il fond à —30°.

Sous la pression de 757 millimètres il bout à 114°—115°, mais il se volatilise très rapidement, même à la température ordinaire.

Sa densité de vapeur a été déterminée par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur d'aniline

Substance	0gr0138
Volume du gaz expulsé	13cc9
Pression barométrique	759mm
Température de l'eau.	13°

d'où l'on déduit 4.96. La densité calculée est 5.05.

Son indice de réfraction déterminé dans l'appareil de Pülfrich a été trouvé égal à 1.47903, d'où l'on déduit, pour le pouvoir réfringent moléculaire, 30.14, alors que la théorie correspond à 30.35.

Ce corps complète la série de chloruration du propylène dans le composant $—CH_3$.

$H_2C=CH—CH_3$	Eb. — 50°2	
		+ 96°
$H_2C=CH—CH_2Cl$	— + 46°	
		38°
$H_2C=CH—CHCl_2$	— + 84°	
		31°
$H_2C=CH—CCl_3$	— + 115°	

Il correspond au chlorure d'acryle $H_2C=CH—COCl$, de la même manière que le méthyl-chloroforme correspond au chlorure d'acétyle $CH_3—COCl$.

$H_3C—COCl$	Eb. 51°	
		+ 24°
$H_3C—CCl_3$	— 75°	
$H_2C=CH—COCl$	Eb. 76°	
		+ 39°
$H_2C=CH—CCl_3$	— 115°	

Digitized by Google

En sa qualité de composé non saturé, le propylène trichloré 1.1.1 jouit du pouvoir additionnel, notamment vis à vis des corps halogènes.

1°. Addition du chlore. — Dans les conditions ordinaires, c'est-à dire à froid et à la lumière diffuse, le chlore gazeux s'ajoute vivement au propylène trichloré, en le transformant en un composé solide et cristallin.

L'action du pentachlorure d'antimoine $SbCl_5$, qui renferme deux atomes de chlore d'une grande activité, ne m'a pas donné de résultats satisfaisants; il était d'ailleurs inutile de s'y arrêter, celle du chlore libre étant fort nette et beaucoup plus aisée.

Il résulte de là du propane pentachloré $C_3H_3Cl_5$, 1.1.1.2.3, auquel son origine et son mode de formation permettent d'assigner la formule suivante: $Cl_3C—CHCl—CH_2Cl$.

J'y ai trouvé 81.89 % de chlore, alors que la formule en demande 81.88.

Cristallisé de l'alcool chaud, par refroidissement, ce corps se présente sous forme de belles aiguilles incolores, d'une odeur camphrée.

Il fond en tube capillaire, sans manifester de traces de décomposition, à 179°—180°.

Son poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique dans la benzine, a été trouvé égal à 217.6 et 221.6. La formule $C_3H_3Cl_5$ correspond à 216.5

2°. Addition du brome. — Le brome, comme tel, s'ajoute vivement aussi, au propylène trichloré, à molécules égales. Il résulte de là le propane trichloro-bibromé.

On a trouvé dans ce produit 86.98 % de Cl et Br, tout ensemble, alors que la formule $C_3H_3Cl_3Br_2$ correspond à 87.24.

Analogue à son congénère, il a sans nul doute une structure exprimée par la formule $Cl_3C—CHBr—CH_2Br$.

Digitized by Google

Cristallisé de l'alcool chaud, il constitue aussi un corps solide, cristallin, d'une agréable odeur camphrée. A l'état brut, et avant d'avoir été cristallisé dans l'alcool, ce corps est fort désagréable à manier à cause de son action irritante sur les muqueuses du nez et des yeux.

Il fond à 210°, en paraissant subir déjà une légère décomposition.

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans la benzine, a été trouvé égal à 314.8 et 308.8 alors que la théorie lui assigne 305.5

C. — Oxydation.

En sa qualité d'alcool secondaire renfermant le composant $>CH(OH)$ l'isopropanol trichloré devait pouvoir être transformé, par oxydation, en acétone trichlorée et ultérieurement dans les produits de la désagrégation carbonée de celle-ci. Je n'ai réussi qu'en partie à réaliser ces transformations: il ne m'a pas été possible d'obtenir l'acétone trichlorée 1.1.1, $Cl_3C—CO—CH_3$. De même que celle des hydracides halogénés, l'action des agents oxydants montre bien la différence considérable qui existe entre l'alcool isopropylique $H_3C—CH(OH)—CH_3$ et son dérivé trichloré 1.1.1, $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$.

J'ai utilisé les deux agents oxydants classiques, le mélange chromique et l'acide azotique.

1°. Mélange chromique. — L'attaque est fort difficile, tant à chaud qu'à froid, et la quantité d'acide formé insignifiante. Voici le détail d'une opération que j'ai réalisée:

10 grammes d'isopropanol trichloré ont été mélangés avec la solution dans l'eau de 8 grammes d'acide H_2SO_4 et de 6 grammes de $K_2Cr_2O_7$.

Le mélange abandonné à la température ordinaire ne s'était pas encore modifié extérieurement après trente-six heures. Après avoir été chauffé pendant seize heures au bain d'eau vers 80°, il avait encore à peu près sa couleur

Digitized by Google

primitive. Je l'ai alors fait bouillir pendant six heure environ dans un appareil à reflux. Il a pris alors une couleur verte. Le liquide recueilli par la distillation ne renfermait qu'une quantité d'acide organique insignifiante.

2°. Acide azotique. — J'ai d'abord fait un essai avec le mélange des acides nitriques, concentré et ordinaire. A 10 grammes d'isopropanol trichloré ont été ajoutés 15 grammes d'acide azotique de cette sorte (5 de HNO_3 fumant et 10 d'acide commercial). A froid, aucune réaction ne se déclare. L'isopropanol trichloré, spontanément fondu, constitue au fond du liquide une couche insoluble. Après avoir chauffé pendant une journée au bain d'eau, vers 70°, et agité fréquemment, et même après avoir chauffé pendant trois à quatre heures à 100°, les choses sont restées dans le même état, du moins sans grand changement appréciable. La couche liquide inférieure était de l'alcool chloré non modifié: la supérieure, malgré son odeur piquante de chloropicrine, ne renfermait qu'une insignifiante quantité d'acide organique.

J'ai alors répété l'expérience avec de l'acide nitrique fumant. L'isopropanol trichloré s'y dissout. Le liquide a été chauffé jusqu'à une faible ébullition pendant cinq heures dans une cornue dont le col était dirigé vers le haut. Des vapeurs nitreuses se sont abondamment dégagées. Après leur cessation, et le liquide étant refroidi, j'ai saturé celui-ci par du carbonate potassique. Du résidu salin produit de l'évaporation de cette solution, l'alcool extrait un sel qui a cristallisé sous forme de longues aiguilles soyeuses, non déliquescentes, et qui, brûlées sur la lame de platine, laissent un résidu de chlorure potassique, précipitant la solution argentique. Ce sel est du trichloro-acétate de potassium, comme son analyse l'a démontré: $0^{gr}2035$ de ce sel après dessiccation ont fourni, par H_2SO_4, $0^{gr}089$ de sulfate bi-potassique K_2SO_4. Ce qui correspond à 43.73 % de sulfate potassique, alors que la formule $Cl_3C—CO(OK)$

Digitized by Google

en demande 43.17. L'acétate potassique correspond à 88.77 % de sulfate K_2SO_4.

Il résulte de là que l'oxydation s'est portée sur le composant $-CH_3$ pour le faire disparaître.

Des faits qui viennent d'être relatés, il y a une conclusion générale à tirer, c'est l'influence profonde exercée par le composant CCl_3 sur le composant voisin „alcool secondaire" $H.\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH$. Cette influence consiste en un double fait:

1°. Affaiblissement dans l'intensité du caractère alcool. L'alcool isopropylique $H_3C—CH(OH)—CH_3$ s'éthérifie aisément par les acides HCl et HBr; il en est tout autrement de son dérivé trichloré $CCl_3—CH(OH)—CH_3$, comme je l'ai fait voir.

Il en est de même de l'action de l'acide azotique; l'azotate d'isopropyle trichloré $Cl_3C—CH(NO_3)—CH_3$ est bien loin de se former avec la même facilité, tant au point de vue de la rapidité que de l'énergie de la réaction, que l'azotate d'isopropyle lui-même.

Voici une indication numérique, — que je dois à l'obligeance de M. le professeur Paul Henry, — qui précise cet affaiblissement du caractère alcool dans l'isopropanol trichloré:

Des quantités équimoléculaires d'alcool trichloré et d'acide acétique $C_2H_4O_2$ ont été chauffées, en tubes scellés, à la température de 175°; après une heure, on a constaté, d'après la perte du titre de l'acide acétique, que 1.53 % des corps réagissants étaient éthérifiés. Cette proportion atteint 27.54 % pour l'alcool isopropylique dans les mêmes conditions.

Cette dépression de l'intensité du caractère alcool dans l'isopropanol trichloré me paraît, eu égard aux faits constatés avec les hydracides halogénés, assez notable pour me faire admettre que le composant $>CH(OH)$ se com-

Digitized by Google

porte à la façon d'une sorte d'acide. L'étude de l'action des bases hydroxylées sur ce composé serait, ce me semble, de nature à nous renseigner sur ce point.

2°. Diminution dans l'aptitude réactionnelle de H du composant $>CH(OH)$.

L'hydrogène du composant alcool, fixé sur ce carbone, est éminemment oxydable dans l'alcool isopropylique, qui passe aisément à l'acétone $CH_3—CO—CH_3$, celle-ci passant elle-même par le progrès de l'oxydation à des dérivés bi-carbonés.

On a vu précédemment quelle force de résistance oppose l'isopropanol trichloré à l'action du mélange chromique et de l'acide azotique.

J'avais espéré trouver dans l'action des alcalis caustiques sur cet alcool chloré, un agent fort net de désagrégation du noyau tricarboné. Il me semblait qu'il aurait dû se produire une rupture de ce noyau entre CCl_3 et $CH—OH$ pour produire du chloroforme et de l'acétate potassique.

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} + HOK = HCCl_3 + \begin{array}{l} CH < \begin{array}{l} OH \\ OK \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} HC < \begin{array}{l} OH \\ OK \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CO . OK \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ H \end{array} >$$

L'action de la potasse caustique solide ou en solution concentrée dans l'eau est effectivement très énergique sur l'isopropanol trichloré, et il se dégage un gaz qui a, ce me semble, toutes les propriétés de l'hydrogène. Mais le manque de substance ne m'a pas permis d'examiner à fond les produits de cette opération.

L'isopropanol trichloré constitue une sorte de chlorure de

Digitized by Google

l'acide lactique ordinaire, au même titre que le chloroforme $H—CCl_3$ en est un de l'acide formique

$$H.CCl_3 \qquad HC\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

et le méthyl-chloroforme de l'acide acétique

$$H_3C—CCl_3 \qquad H_3C—C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

$$H_3C—CH(OH)—CCl_3 \qquad H_3C—CH(OH)—C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$$

Il est probable que dans des conditions convenables, sous l'action des alcalis libres, l'isopropanol trichloré se transformera en acide lactique ordinaire de la même manière que le nitrile correspondant $CH_3—CH(OH)—CN$ sous l'action des acides aqueux. Sous l'action des alcalis, ce nitrile lactique revient, comme l'on sait, à ses générateurs. C'est cette même action désagrégeante des alcalis que j'avais surtout en vue dans les essais que j'ai faits avec l'isopropanol trichloré, dans le but d'en obtenir du chloroforme.

APPENDICE.

Dérivés oxy-alkylés du propylène bichloré.

$$Cl_2C = C—(O.C_nH_{2n+1})—CH_3.$$

Je m'étais proposé de compléter la série des dérivés de l'isopropanol trichloré, série qui est malheureusement restée moins longue que je ne l'avais espéré, par quelques-uns de ses éthers simples. Ne croyant pas possible de les obtenir en partant de l'alcool lui-même, j'avais cru y arriver en utilisant la réaction synthétique qui permet de passer des dérivés aldéhydiques à des éthers simples d'alcools secondaires.

On sait, en effet, que le systéme aldéhydique $HC\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}$

Digitized by Google

par exemple, fournit avec les composés organo-zinciques un éther simple secondaire du genre $\begin{array}{l} HC—O.C_2H_5 \\ | \\ C_nH_{2n+1}. \end{array}$

On sait de plus, à la suite des travaux de M. Lieben [1]), que l'éther bichloré $\begin{array}{l} HC < \begin{array}{l} Cl \\ OC_2H_5 \end{array} \\ | \\ H_2CCl \end{array}$ subit d'abord de préférence l'action d'un composé organo-zincique dans le chlore du composant aldéhydique $\begin{array}{l} HC < \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ Cl. \end{array} \\ | \end{array}$

Cela étant, j'étais autorisé à penser que les éthers tétrachlorés du genre

$$Cl_3C—CH < \begin{array}{l} OC_nH_{2n+1} \\ Cl \end{array}$$

se rapportant au chloral, me fourniraient, par voie synthétique, à l'aide des composés méthylo-métalliques $(H_3C)_n.X_n$, les éthers cherchés $\begin{array}{l} CCl_3—\overset{H}{\overset{|}{C}}—O.C_nH_{2n+1} \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH_3 \end{array}$ de l'isopropanol trichloré.

A l'époque où nous sommes, il n'y avait plus à songer au zinc-méthyle $Zn\ (CH_3)_2$ dont l'emploi est si incommode; les composés méthylo-magnésiens CH_3—Mg-X (Br ou I) le remplacent avantageusement sous tous les rapports.

Quant à ces éthers tétra-chlorés $Cl_3C—CH < \begin{array}{l} OC_nH_{2n+2} \\ Cl \end{array}$ qui se rattachent au chloral, on les obtient aisément par la méthode de M. Louis Henry [2]), réaction du pentachlorure de phosphore sur les alcoolates du chloral $CCl_3—CH < \begin{array}{l} OC_nH_{2n+1}. \\ OH \end{array}$

---

[1]) Liebig's Annalen, etc., t. CLXVI, p. 220, année 1868.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. IV, pp. 101 et 435, année 1871.

Digitized by Google

J'ai mis en réaction les trois éthers tétra-chlorés suivants:

$Cl_3C—CH<^{OCH_3}_{Cl}$ Eb. 176°—177° sous la pression ordinaire.

$Cl_3C—CH<^{OC_2H_5}_{Cl}$ Eb. 184°—185° sous la pression ordinaire.

$Cl_3C—CH<^{OC_3H_7}_{Cl}$ [1]) Eb. 199°—200° sous la pression ordinaire.

Tous ces composés en solution éthérée réagissent en effet très facilement avec le composé magnésien de l'iodure de méthyle, en solution éthérée aussi, et, comme il fallait le prévoir, la réaction se porte exclusivement sur le composant aldéhydique $—HC<^{Cl}_{OC_nH_{2n+1}}$, comme dans le cas du chloral lui-même. Mais la réaction est beaucoup moins énergique, la solution magnésienne peut être ajoutée en plus grande quantité à la fois et plus rapidement, et au lieu de refroidir, il est nécessaire, alors que toutes les masses des corps réagissants sont en présence, de chauffer au bain d'eau pendant quelque temps.

L'opération se termine comme d'ordinaire et comme je l'ai indiqué pour obtenir l'alcool isopropylique trichloré. Le produit formé, desséché par quelques flocons d'anhydride phosphorique, s'obtient aisément à l'état de pureté à la suite de quelques rectifications.

Les éthers ainsi obtenus sont des liquides distillables. J'étais autorisé à croire qu'ils correspondaient, eu égard à leur mode de formation, à la formule générale

$$Cl_3C—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}(O.C_nH_{2n+1})$$

Conformément à l'analogie, ils devaient avoir un point d'ébullition supérieur d'une dizaine de degrés environ à celui des composés correspondants de l'alcool éthylique trichloré $CCl_3—CH_2(OH)$.

---

[1]) $O—CH_2—CH_2—CH^3$.

Digitized by Google

$CCl_3—CH_2(OH)$	Eb. 151°
$CCl_3—CH(OH)—CH_3$	— 161°8
$CCl_3—CH_2.(O.CO.CH_3)$	— 170°
$CCl_3—CH.(O.CO.CH_3)—CH_3$	— 180°—181°

Malheureusement, les dérivés éthérés $—CH_2(O.C_nH_{2n+1})$ de l'alcool éthylique trichloré ne sont pas connus.

Je n'ai pas tardé à constater que ma supposition quant à l'individualité de ces trois corps ne correspondait pas à la réalité. Leur analyse, leur densité de vapeur, leur pouvoir réfringent moléculaire, en désaccord avec les données théoriques correspondant à la formule supposée $CCl_3—CH(O.C_nH_{2n+1})—CH_3$, s'accordaient parfaitement avec la formule de corps de cette sorte, moins une molécule d'acide chlorhydrique. A ce titre, je devais les regarder comme des composés non saturés, doués par conséquent du pouvoir additionnel. C'est, en effet, ce que l'expérience a constaté en ce qui concerne le brome. Ainsi que le montre le dérivé propylique, que j'ai spécialement examiné sous ce rapport, cette addition se fait avec une grande énergie.

Ces corps répondant à la formule $Cl_3C—HC—O.C_nH_{2n+1}—CH_3$ moins une molécule d'acide chlorhydrique, on doit se demander aux dépens de quel composant hydrogéné s'est formée cette molécule d'acide HCl. Sous ce rapport, deux formules de constitution sont possibles, à savoir:

a)
$$\begin{array}{l} Cl_2C \\ \quad \| \\ \quad C—C.C_nH_{2n+1} \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

qui rattache ces corps au p r o p y l è n e b i - c h l o r é,

b)
$$\left.\begin{array}{l} Cl_2C \\ \quad | \\ H_2C \end{array}\right\rangle CH—O.C_nH_{2n+1},$$

qui les rattache au t r i m é t h y l è n e b i - c h l o r é.

Digitized by Google

Ce que l'on sait du mode de formation ordinaire des composés propyléniques à l'aide des composés propyliques et surtout l'intensité du pouvoir additionnel de ces composés éloigne cette seconde manière de voir. Je regarde donc ces composés comme se rattachant au propylène bichloré $Cl_2C=CH—CH_3$, dont ils sont les dérivés oxyalkylés $=C(O.C_nH_{2n+1})—$.

A quel moment de leur préparation s'est opéré ce départ de la molécule d'acide HCl aux dépens du composé synthétique originel $Cl_3C—CH(O.C_nH_{2n+1})—CH_3$? Quoique j'aie constaté, lors des rectifications destinées à en assurer la pureté, un certain dégagement de gaz acide HCl, je ne me crois pas autorisé à rattacher la formation de celui-ci à l'action de la chaleur, déterminant une décomposition de cette sorte. Je remarque en effet que l'acétate de l'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(O.C_2H_3O)—CH_3$ se volatilise, sans décomposition, à 180°—181°; or le dérive oxyéthylique correspondant $Cl_3C—CH(O.C_2H_5)—CH_3$ doit être notablement plus volatil [1]) et certainement aussi plus stable.

La formation de ce dérivé propylénique et le départ de HCl sont donc antérieurs à la distillation; peut-être faut-il les rattacher à la réaction du composant $—CCl_3$ sur l'iodure de magnésium formé, déterminant finalement l'élimination d'une molécule de HI. Quoiqu'il en soit, des études nouvelles sont nécessaires pour résoudre le problème.

Voici la description sommaire de ces trois dérivés du propylène bi-chloré:

a) Méthyl-oxy-propylène bi-chloré. $Cl_2C=C(O.CH_3)—CH_3$.

On y a trouvé 50.42 % de chlore; la formule en demande

---

[1]) Voici les différences pour les composés isopropyliques proprement dits:

$CH_3—CH(O.C_2H_5)—CH_3$	Eb. 54°
$CH_3—CH(O.C_2H_3O)—CH_3$	Eb. 91°

Digitized by Google

50.36. Le dérivé correspondant de l'isopropanol trichloré $Cl_3C—CH(O.CH_3)—CH_3$ en renferme 60.01 %.

Liquide incolore, d'une odeur éthérée, piquante, d'une saveur brûlante. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 20° est égale à 1.239. Il se congèle dans un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'éther en une masse cristalline fondant à —71° ou —72°.

Il bout sans décomposition à 126°—127°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur, sous la pression de 750 millimètres.

Sa densité de vapeur déterminée dans la vapeur d'aniline a été trouvée égale à

4·34 (méthode de V. Meyer)
4.32 (méthode de Hofmann).

La densité calculée est 4.87 [1]).

Son indice de réfraction a été trouvé égal à 1.4690; d'où l'on déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 31.67, alors que la théorie correspond à 31.69.

Pouvoir additionnel vis-à-vis du brome intense.

b) Ethyl-oxy-propylène bi-chloré. $Cl_2C = C(O.C_2H_5)—CH_3$.

Analogue au précédent par son aspect et ses propriétés extérieures. Densité à 20° égale à 1.179. Congélable en une masse cristalline fondant à —80°—85°.

Bouillant sans décomposition, sous la pression de 763 millimètres, à 144°—146°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Densité de vapeur, selon la méthode de Meyer, dans la vapeur d'aniline, trouvée, 4.71; la densité calculée est 5.35. Celle du composé saturé $CCl_3—CH(O.C_2H_5)—CH_3$ est 6.66.

Indice de réfraction égal à 1.46434, d'où pouvoir réfringent moléculaire 36.18; le calcul correspond à 36.29.

Pouvoir additionnel intense.

---

[1]) La densité de vapeur du dérivé saturé $CCl_3—CH(O.CH_3)—CH_3$ devait être 6.16.

Digitized by Google

On a trouvé dans ce corps 45.48 % de chlore, alors que la formule en demande 45.81. Au dérivé saturé correspondent 58.67 % de cet élément.

c) Propyl-oxy-propylène bi-chloré. $Cl_2C = C(O.C_3H_7$ [1]$)—CH_3$.

Comme les précédents extérieurement. Odeur d'anis.

Congélable en une masse cristalline fondant vers —90°. Densité à 20° égale à 1.134.

Distillable sans décomposition. Point d'ébullition à 163° —164°, pression de 764 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Densité de vapeur, selon la méthode de Meyer, dans la vapeur d'aniline, trouvée 5.35. La formule correspond à 5.83. Le dérivé saturé $CCl_3—CH(O.C_3H_7)CH_3$ doit avoir pour densité de vapeur 7.10.

Indice de réfraction 1 15939, d'où pour le pouvoir réfringent moléculaire 40.75; calculé 40.89.

Pouvoir additionnel intense vis-à-vis du brome. Chaque goutte de cet élément qui tombe dans le composé bi chloré s'y décolore instantanément et produit un sifflement, l'échauffement est intense et il faut refroidir; la saturation ne survient que par l'addition d'une molécule entière Br_2 de brome. Absence de dégagement de HBr.

On a trouvé dans ce corps 41.96 % de chlore; la théorie en demande 42.04. Le dérivé trichloré correspondant doit renfermer 51.81 % de cet élément.

NOTE. — Le méthylate et l'alcoolate de chloral $CCl_3—CH(OH)\ (O.CH_3)$, $CCl_3—CH(OH)\ (O.C_2H_5)$ sont déjà connus. Ce sont des corps solides. Quant au propylate $CCl_3—CH(OH)O.C_3H_7$, je ne l'ai trouvé signalé nulle part. C'est un liquide à la température ordinaire. L'éther tétrachloré qu'il forme avec PCl_5, $CCl_3—CH < {Cl \atop O.C_3H_7}$

[1]) Normal et primaire.

Digitized by Google

n'est pas non plus signalé dans les traités de chimie les plus récents. Il bout sous la pression de 764 millimètres à 199°—200°. Les dérivés correspondants, méthylique et éthylique $CCl_3-CH<^{Cl}_{O.CH_3}$ et $CCl_3-CH<^{Cl}_{O.C_2H_5}$, sont déjà décrits.

Un dérivé bi-chloré de l'éthylène, auquel on assigne pour formule $Cl_2C=CH(O.CH_3)$, produit de l'action de $CCl_2=CHCl$ sur le méthylate de sodium, a été décrit comme un liquide bouillant à 109°—110° [1]).

De plus, on a décrit le dérivé éthylique correspondant, $CCl_2=CH(O.C_2H_5)$, comme un liquide bouillant à 144°—146°, produit de la décomposition par la chaleur de $CHCl_2-CH<^{Cl}_{O.C_2H_5}$ [2]).

S'il en est ainsi, la méthylation détermine un résultat bien différent dans ces deux composés.

$Cl_2C=CH(O.CH_3)$	Eb. 110°
$Cl_2C=C(O.CH_3)-CH_3$	— 127°
$Cl_2C=CH(O.C_2H_5)$	— 145°—146°
$Cl_2C=C(O.C_2H_5)-CH_3$	— 144°—146°.

C'est au commencement de cette année que, après des recherches laborieuses sur le glycol isobutylénique, qui m'avaient pris beaucoup de temps, je commençai, à l'invitation de M. le professeur Louis Henry, à m'occuper de l'isopropanol trichloré. Afin de m'assurer la possibilité de continuer mes recherches sans crainte d'être devancé, M. L. Henry jugea prudent d'insérer une courte notice préliminaire sur ce composé dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences de France. Elle figure dans le numéro consacré à la séance du 25 janvier 1904.

---

[1]) Voir Beilstein, t. I, p. 301.

[2]) G. Oddo et E. Mamelli, Gazette chimique italienne, t. XXXIII, p. 380, année 1903.

Digitized by Google

Je m'occupai également à cette époque de l'action du composé magnésien de l'iodure et du bromure d'éthyle sur le chloral anhydre dans l'éther. Mais je renonçai plus tard à poursuivre mes recherches sur cet objet, après avoir lu dans la Chemiker Zeitung, n°. 40, page 482 (18 mai 1904), le résumé d'un travail présenté sur cette même question, le 14 avril 1904, à l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg.

Mes recherches concernant l'isopropanol trichloré étaient fort avancées ou, pour mieux dire presque finies, lorsque dans le numéro du 15 juin 1904, page 1586, tome I de la Chemisches Central-Blatt, je lus que la „Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer et Co." avait obtenu, le 20 mai de cette année, du Gouvernement allemand, un brevet pour la fabrication de cet alcool trichloré par la réaction des composés magnésiens halo-méthyliques sur le chloral. Ce brevet est indiqué, ce me semble, comme ayant été demandé le 19 février 1903. J'ajouterai encore, pour compléter ces indications rétrospectives concernant la mise au jour de mon alcool trichloré, que dans le numéro du 14 octobre 1903 de la Chemisches Central Blatt, page 899, l'alcool isopropylique trichloré — sans aucune indication de mode de préparation — est signalé, sous le nom d'Isopral, par le Dr. Impens un agent narcotique plus actif et moins toxique que l'hydrate de chloral [1]).

C'est sous ce nom que l'isopropanol trichloré figure aujourd'hui dans les catalogues des médicaments nouveaux. Il a fait l'objet des études de divers médecins allemands après le Dr. Impens, d'Elberfeld, à savoir de MM. les Drs. Josef Mendl, Ransohoff, Emil Raimann, M. Urstein, qui en trouvent l'emploi fort avantageux.

---

[1]) Voici le texte original: „Isopral, nennt Impens den Trichlorisopropylalkohol, Prismen, F. 49°, der als Schlafmittel Anwendung finden soll und mindestens zweimal so wirksam und dabei weniger giftig ist, als das Chloralhydrat".

Digitized by Google

Je ne crois pas pouvoir m'occuper ici de cet objet. est probable que l'isopral est destiné à fournir une belle carrière et à rendre de grands services à la façon du chloral. Aujourd'hui, l'isopropanol trichloré est fabriqué, industriellement dans la fabrique d'Elberfeld placée sous la direction savante de M. le Dr. Prof. C. Duisberg et de M. le Dr. Fr. Fischer. Je regrette de n'avoir connu cette circonstance que lorsque j'étais déjà à la fin de mes recherches: après avoir trouvé un mode de préparation facile de ce composé, je me serais dispensé de le faire moi-même à diverses reprises et j'aurais eu ainsi plus de temps à consacrer à son étude chimique.

Mes recherches ont été faites dans le laboratoire de chimie générale de l'Université catholique de Louvain, placé sous la direction de MM. les Profs. Louis Henry et Paul Henry. C'est assez dire tout ce que je dois à la bienveillante intervention de ces savants maîtres dans mon travail. J'aime à leur en exprimer ici toute ma reconnaissance.

Digitized by Google

Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes,

PAR *M.* W. SPRING.

La question du poids absolu des atomes et, plus généralement, celle des dimensions des molécules, ont fait fréquemment l'objet de recherches tant théoriques que pratiques.

CLAUSIUS, MAXWELL et WILLIAM THOMSON se sont basés, dans leurs calculs, principalement sur la théorie cinétique des gaz. On sait qu'ils sont arrivés à des nombres qui étonnent par leur petitesse: ainsi, pour ne citer qu'un cas, les dimensions des molécules d'air ont été trouvées si petites qu'un centimètre cube pourrait en renfermer, dans les conditions normales de température et de pression, environ 1.3 trillons, ou 1.3×10^{18}. DE HEEN [1]) est arrivé à un résultat du même ordre par l'étude des phénomènes capillaires.

On connaît aussi les conclusions qui ont été tirées de l'extrême divisibilité de la matière quant à la limite supérieure du poids absolu des atomes. KIRCHHOFF et BUNSEN ont constaté, il y a déjà longtemps, que l'analyse spectrale révèle encore la trois millionième partie d'un milligramme de sel marin. D'après BERTHELOT, l'odorat percevrait encore la présence d'un cent milliardième d'un gramme d'iodo-

---

[1]) Société scientifique de Bruxelles; 1880.

Digitized by Google

forme et un cent mille milliardième de musc. Cette divisibilité extraordinaire de la matière témoigne nécessairement de la petitesse des molécules. J. Annaheim [1]) s'est même basé sur cette divisibilité pour calculer une limite supérieure du poids de l'atome d'hydrogène. Reprenant une observation déjà faite par A. W. Hofmann sur la puissance de coloration de la fuchsine, il prépara une solution qui renfermait seulement 0.000.007 gr. de ce corps par centimètre cube. Cette solution est encore assez colorée pour que l'on reconnaisse avec certitude sa couleur en examinant une seule goutte (35 gouttes par c.c.), surtout si l'on agit par comparaison avec des gouttes d'eau pure. Il en résulte que l'oeil constate encore la présence de 0.000.000.02 gr. de fuchsine. Si l'on admet au moins la présence d'une seule molécule de fuchsine dans une goutte de liquide, on reconnaîtra que le poids absolu de l'atome d'hydrogène ne peut dépasser le quotient du poids des deux cent millionièmes de gramme de fuchsine par le poids moléculaire de la fuchsine. Or, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl = 337.5$, donc:

$$\frac{0.000.000.02}{337.5} = 0.000.000.000.059 \text{ gr.}$$

Les observations que je désire faire connaître, conduisent à un résultat qui s'écarte beaucoup de celui-là; elles prouvent que le poids des atomes est sans doute considérablement plus petit qu'on ne l'a pensé et cependant il ne s'agira, ici encore, que de l'indication d'une limite supérieure.

On sait qu'en faisant passer à travers les liquides, ou les solides, un rayon lumineux intense, la trace de ce rayon s'accuse d'une manière si constante, quelle que soit la nature des corps, que certains physiciens, surtout

[1]) Berichte d. d. Chem. Gesellschaft IX, p. 1151; 1876.

Digitized by Google

J. L. Soret, ont douté de la possibilité de préparer un liquide absolument pur, c'est à dire: optiquement vide et que d'autres, notamment A. Lallemand, ont regardé l'illumination, ou la luminescence des liquides et des solides comme une propriété de la matière.

Je suis parvenu, par deux procédés, à préparer de l'eau optiquement vide [1]). Il est donc prouvé que la luminescence des liquides et des solides, est un phénomène accidentel dû à la présence de particules hétérogènes, ou étrangères au milieu.

A la suite de cette constatation, il était tout indiqué de se servir d'un rayon lumineux comme d'un instrument puissant d'investigation, dans l'étude des solutions liquides et des solutions solides. J'ai donc entrepris l'examen de la diffusion de la lumière dans les solutions en général [2]) et dans certains verres colorés, en particulier dans le verre coloré à l'or (verre rubis) [3]). J'ai constaté alors qu'un rayon lumineux intense révélait la présence de particules que le microscope est impuissant à faire voir. C'est ainsi que j'ai constaté la présence réelle de l'hydrate de chrome dans la solution diluée de chlorure chromique et la présence réelle de l'or dans le verre rubis. Si je rappelle ces faits, en substance, c'est qu'ils se trouvent attribués aujourd'hui, dans la plupart des publications, à des expérimentateurs dont les travaux sont cependant postérieurs aux miens et qui ne doivent même être considérés, comme a bien voulu le faire remarquer Lobry de Bruyn (enlevé trop tôt à la science et à ses amis) que „comme une „extension importante des dernières expériences de Spring [4])". Il est regrettable que d'autres recueils scientifiques n'aient pas jugé à propos de remettre aussi les choses au point; ils auraient combattu, de la sorte, une manière de faire qui devrait rester en dehors du monde scientifique.

---

[1]) Ce Recueil, t. XXIII, p. 153, 1899.
[2]) „ t. XVIII, p. 233, 1899.
[3]) „ t. XIX, p. 339, 1900.
[4]) „ t. XXIII, p. 160, 1904.

Digitized by Google

Dans les travaux que je viens de rappeler, j'avais émis l'opinion que les liquides laissaient d'autant mieux passer la lumière qu'ils étaient plus homogènes et formés de molécules de moindres dimensions. Dans le cas de solutions de sels de métaux, la transparence paraît même en relation étroite avec le degré de leur ionisation, tandis que les corps non-électrolytes accusent toujours une luminescence plus ou moins prononcée et se rapprochent, sous ce rapport, des solutions colloïdales chez lesquelles la luminescence atteint son maximum.

J'avais cru devoir conclure, alors, à une distinction catégorique entre les solutions véritables et les solutions colloïdales; les premières seules paraissant douées d'une complète transparence.

Lobry de Bruyn a repris et étendu mes expériences [1]) en vue de contrôler ma conclusion. Il a examiné des liquides formés de molécules de plus en plus grosses et, ayant vu la luminescence se marquer de plus en plus, il a conclu que „les solutions véritables de substances à poids molécu-„laire élevé, sont susceptibles de provoquer la diffraction „de la lumière. Ce résultat, ajoute-t-il, indique donc la „continuité entre les solutions vraies et les pseudosolutions". Lobry n'a pas regardé, cependant, le problème comme définitivement résolu; la luminescence pouvant avoir une autre cause que la réflection de la lumière sur les molécules et il a jugé de nouveaux faits nécessaires avant de se prononcer.

Si l'observation que j'apporte à présent, n'est pas encore de nature à donner la solution définitive du problème, elle peut néanmoins y contribuer; je crois donc qu'il n'est pas inutile de la faire connaître.

---

[1]) Loc. cit., p. 154, 1904.

Digitized by Google

J ai essayé de déterminer le degré de dilution qu'une solution d'un corps dans de l'eau optiquement vide doit atteindre pour que la luminescence ne se produise plus et de vérifier, ensuite, à l'aide du résultat obtenu, si la luminescence peut être attribuée à une réflexion de la lumière sur les molécules des corps dissous, ainsi que l'admet Lobry de Bruyn.

Pour éviter les erreurs d'observation, il importe de faire usage de substances dont la trace lumineuse se distingue nettement, par sa couleur, de celle qui pourrait être imputée à l'eau elle même car, à la suite des manipulations aux quelles celle ci se trouve soumise, elle peut finir par perdre sa transparence complète.

J'ai donc eu recours à des substances colorées fluorescentes, dont la couleur contrastait avec le blanc-bleuatre tel qu'il se produit avec la plupart des solutions incolores. J'ai fait usage de la fluorescéïne et de sa voisine l'éosine qui donnent, l'une et l'autre, une belle fluorescence verte. Si, à la vérité, le phénomène de la fluorescence n'est pas simplement le résultat de la réflexion latérale de la lumière incidente sur les molécules, on remarquera que ce point n'a pas d'importance pour la question pendante, attendu qu'il demeure toujours vrai qu'en l'absence de substance fluorescente en un point donné de la solution, il n'y aura plus de luminescence et que la fluorescence étant une propriété inhérente à des molécules d'espèce déterminée, doit nous révéler leur présence.

J'ai donc préparé par pesée une solution de titre connu. Par exemple, 0.0023 gr. de fluorescéïne ont été dissous dans 230 c.c. d'eau optiquement vide. On a donc eu, de cette façon, une solution renfermant 0.000.01 gr. par c.c. (0.0023 : 230 = 0.000.01). Elle montrait une belle fluorescence à la lumière du jour. En prélevant 10 c.c. de cette solution et les étendant d'eau optiquement vide jusque 100 c.c. on réalise, évidemment, une solution renfermant 0.000.001 par c.c. En continuant d'après la même règle, on

Digitized by Google

a, à la troisième dilution 0.000.000.01 gr. Pour cette dilution la fluorescence a disparu, pour l'oeil, dans la lumière du jour. Il est remarquable que c'est exactement au même degré de dilution que disparait la couleur de la fuchsine, du violet d'aniline et du vert d'iode, d'après les déterminations de A. W. Hofmann. Mais un rayon de lumière électrique (110 volts et 12 ampères), concentré par un réflecteur de 12 cm. de diamètre et un jeu de lentilles de 12 et de 10 cm. en un cône très pointu, rallume la fluorescence d'une manière intense.

En continuant alors à diluer la solution, ainsi qu'il vient d'être dit, on constate que la fluorescence cesse d'être visible entre la dixième et la onzième dilution. Le poids de fluorescéïne contenu dans un centimètre cube de liquide à la 10me dilution est 0.000.000.000.000.001 gr., ou un millième de billionième de gramme.

Ce fait nous montre que l'agent le plus puissant que nous possédons pour déceler de minimes quantités de matières fluorescente est la lumière. Elle laisse loin derrière elle les constatations faites sur la sensibilité de l'odorat à l'iodoforme et même au musc.

Il convient de tenir compte de ce que l'intensité de la lumière joue un rôle capital dans ces constatations. C'est ainsi qu'à la dixième dilution, la couleur verte de la fluorescence était visible avec certitude seulement dans la région du sommet du cône lumineux, là où l'intensité était la plus forte, et non ailleurs. A la onzième dilution, il y avait donte, même par comparaison avec l'eau pure; aussi ai-je préféré ne pas me baser sur cette dernière dilution. Il est probable, néanmoins que si j'avais disposé d'une lumière plus intense, l'observation eût pu être conduite plus loin.

Voyons, à présent, ce que nous apprend le nombre que nous venons de trouver, au regard du poids des atomes. Nous appliquerons, ici, le raisonnement de Annaheim, cité plus haut. On peut affirmer que dans la région du sommet du cône lumineux on distingue encore certainement la

Digitized by Google

fluorescence sur un millimètre carré de surface. Si nous isolons donc là, par la pensée, un petit cube de 1 m.m. de côté, nous pourrons dire que puisqu'il montre de la fluorescence c'est qu'il renferme au moins une molécule de fluorescéine et que le poids de cette quantité de fluorescéïne sera la millième partie de la quantité contenue dans un centimètre cube, c'est à dire:

$$0.000.000.000.000.000.001 \text{ gr.}$$

Or la molécule de fluorescéïne ($C_{20}H_{10}O_5K_2$), étant 408 fois plus lourde qu'un atome d'hydrogène, on aura pour le poids de celui-ci: 0.000.000.000.000.000.000.0025 ou 2.5×10^{-21} gr., soit donc un poids vingt quatre milliards de fois plus petit que celui qui a été déduit du pouvoir colorant de la fuchsine par Annaheim, poids qui est 6×10^{-11} (voir plus haut), en effet:

$$\frac{6 \times 10^{-11}}{2.5 \times 10^{-21}} = \frac{6}{2.5 \times 10^{-10}} = 24.000.000.000.$$

Si l'on tient compte de ce que le résultat présent n'est non plus qu'une limite supérieure, peut être même éloignée de la réalité, on conviendra que la méthode antérieure était par trop épaisse.

Comparons, à présent, notre résultat avec celui que fournit la théorie cinétique des gaz.

Le calcul a établi qu'un centimètre cube d'un gaz quelconque renferme, à 0° et sous 1 atm. de pression, environ 1.3×10^{-18} molécules [1]. Or, 1 c.c. d'hydrogène pesant 0.0000.899 gr. dans les mêmes conditions, le poids d'une molécule sera:

$$\frac{0.0000899}{1.3 \times 10^{-18}} = 6.9 \times 10^{-25} \text{ gr.}$$

et comme la molécule d'hydrogène est formée de deux atomes, on a, pour le poids absolu de H: 3.45×10^{-25} gr.

---

[1]) Voir Traube: Phys. Chemie, p. 98; 1904.

Digitized by Google

Ainsi que cela devait être, cette valeur est plus petite que celle qu'on vient de trouver, mais pas dans des proportions énormes: en effet:

$$\frac{2.5 \times 10^{-21}}{3.45 \times 10^{-25}} = \frac{2.5}{3.45 \times 10^{-4}} = 7246.$$

ce qui, dans l'espèce, est peu de chose.

Pour établir le calcul, on a considéré un millimètre cube de la solution. On objectera, peut être, que si l'on en avait considéré une plus petite partie, on serait arrivé à un nombre plus petit pour le poids de l'atome d'hydrogène et que, en somme, le résultat est arbitraire. Cette conclusion n'est cependant pas entièrement fondée parce que la lueur verte dont on cherche à déterminer le moment de l'extinction, n'est plus sensible, à la limite, lorsqu'on regarde une trop petite étendue de la solution. On s'en assure facilement si l'on examine la lueur verte à l'aide du microscope. Il suffit d'un faible grossissement pour que l'intensité de la lumière soit affaiblie, dans le champ de l'appareil, au point de ne plus permettre de faire une observation certaine. On ne perdra pas de vue, d'autre part, qu'on ne peut s'attendre à constater un contour net des lueurs visibles, comme si les molécules étaient ce que nous les imaginons. Nous pouvons seulement constater si la lumière éprouve une sorte de diffraction ou de réflexion à l'endroit où elles se trouvent et rien de plus.

Malgré l'insuffisance de la méthode, il paraît cependant que le résultat obtenu rend très-probable que la luminescence des solutions et, plus particulièrement leur fluorescence, se rattache à une réflexion de la lumière sur les molécules ou sur leur enveloppe d'éther, dès que leurs dimensions dépassent une certaine limite. En somme l'opinion émise par Lobry de Bruyn paraît se confirmer.

Digitized by Google

En résumé, les observations précédentes prouvent qu'un rayon de lumière intense révèle la présence de traces de matières fluorescentes dissoutes dans un liquide incomparablement mieux qu'il ne démontre l'existence des solutions colloïdales, ou la présence de particules ultramicroscopiques. Si l'on admet que la luminescence des liquides est due à la réflexion de la lumière incidente sur les molécules de la matière dissoute, on arrive à calculer que la limite supérieure que l'on avait assignée au poids absolu de l'atome d'hydrogène en se basant sur la grande divisibilité de certaines matières colorantes, doit être réduite, au moins vingt milliards de fois. On arrive alors à une limite qui n'est plus que sept mille fois supérieure, environ, à la valeur trouvée théoriquement pour le poids de l'atome d'hydrogène et qui permet d'envisager les phénomènes de luminescence comme une conséquence directe des grandeurs moléculaires.

Liège, le 25 avril 1905.

Institut de Chimie Générale.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

On a publié plusieurs méthodes pour déterminer la teneur en alcaloïdes des feuilles de coca. Celle de KELLER est la plus simple et la plus employée. En la modifiant comme le détail va en suivre, elle donne des résultats excellents.

Dans un flacon de 300 c.c. on introduit 25 gr. de feuilles séchées et pulvérisées, on ajoute 10 c.c. d'ammoniaque et 200 c.c. d'éther. On a eu soin de se servir d'un ballon jaugé pour mesurer les 200 c.c., et de refroidir l'éther à 0° en le mettant dans la glace, de manière à éviter des pertes par évaporation. Le flacon bien bouché est agité énergiquement pendant une demi-heure, et remis dans la glace. On ajoute alors 60 c.c. d'eau glacée au contenu du flacon, on l'agite de nouveau, le laisse reposer quelques instants et le filtre sur un tampon de ouate, tassé dans un entonnoir assez long; on recueille 100 c.c. dans un ballon jaugé, refroidi à 0°. La solution éthérique est agitée dans un entonnoir à robinet, d'abord avec 50 c.c., puis avec 25 c.c. d'acide chlorhydrique à 0.5 % de HCl. On a soin de recueillir avec l'acide l'émulsion qui se forme. Les liqueurs acides sont filtrées sur un petit filtre qui est lavé deux

Digitized by Google

fois avec de l'eau. La solution acide est agitée une fois avec de l'éther (que l'on met à part), on ajoute une quantité d'ammoniaque suffisante pour neutraliser 75 c.c. d'acide chlorhydrique à 0.5 % et l'on agite d'abord avec 50 c.c. puis avec 25 c.c. d'éther. Après un repos de quelques minutes on décante celui-ci avec précaution dans un ballon taré, de façon que les gouttes d'eau déposées ne soient pas entraînées; on lave deux fois avec quelques c.c. d'éther, qu'on joint au reste. Après la distillation de l'éther, le ballon est chauffé à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, et après chaque échauffement on y laisse passer un courant d'air pour chasser l'eau et aussi une base à odeur de nicotine. On place sous un exsiccateur et l'on pèse. On répète le chauffage et l'insufflation d'air jusqu'à poids constant.

Il est nécessaire de faire remarquer, que ces diverses opérations doivent être exécutées avec rapidité, car le contact prolongé des alcaloïdes avec les acides et les alcalis occasionne des pertes. Au cas où l'on veut prendre moins de 25 gr. de feuilles, on ne varie que la quantité d'eau glacée ajoutée aux feuilles. Tous les alcaloïdes contenus dans le coca sont extraits par cette méthode, à l'exception de la benzoyl-ecgonine.

Pour montrer la valeur de la méthode, voici les résultats d'analyses faites par différents expérimentateurs, opérant dans des lieux différents sur le même échantillon: A 1.22, 1.25 %; B 1.24 %; C 1.27 %; D 1.28 %.

Buitenzorg, Mai 1905.

Digitized by Google

L'huile essentielle de patchouli,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

L'on trouve au Jardin botanique de Buitenzorg trois variétés de patchouli, dont les fiches portent les noms de Patchouli fleurissant (Pogostemon Heyneanus Bth.?) [1]), Patchouli de Singapour (Pogostemon tomentosus Hassk.?) et Patchouli de Java (une variété de Pogostemon tomentosus Hassk.?) J'ai fait une étude sommaire des essences de ces variétés, aprés dessiccation sur le sulfate de sodium.

Voici les constantes obtenues:

	P. fleurissant	P. de Singapour	P. de Java.
Poids spécifique à 25°	0 922	0.949	0.929
$[\alpha]_D^{25°}$	−16°10′	−51°24′	−42°48′
Commence à distiller à	130°	230°	145°

L'alcool à 90 % produit d'abord un trouble qui disparaît en ajoutant suffisamment d'alcool. Pour dissoudre 10 c.c. d'essence, il faut employer:

P. fleurissant 100 c.c., Singapour 60 c.c., Java 7.5 c.c.

La distillation fractionnée à 740 m.m. a donné les fractions suivantes:

---

[1]) Les déterminations sont, comme M. SMITH a eu la bienveillance de me le communiquer, très difficiles, et il n'est pas sûr que les noms donnés soient justes.

Digitized by Google

	—250°	250—270°	270—280°	280—300°.
P. fleurissant	17 %	50 %	16 %	10 %
P. de Singapour	2	60	20	10
P. de Java	10	70	8	6

Les essences de Java et de Singapour ont donné quelquefois des distillats colorés en vert ou en bleu, contenant par conséquent le corps appelé par Gladstone azulène.

Comme ces essences brutes ont une couleur jaune brunâtre, elles ne renferment pas d'azulène et celui-ci se forme sous l'action de la chaleur.

Digitized by Google

Action de l'acide sulfurique sur l'essence de patchouli,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

L'essence de patchouli additionnée d'acide sulfurique concentré s'échauffe et se colore fortement. Au bout d'un certain temps une huile incolore se sépare. En soumettant un volume déterminé d'essence, contenu dans une burette, à un traitement répété par l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le volume ne diminue plus, j'ai obtenu les chiffres suivants:

	P. fleurissant	P. de Singapour	P. de Java.
Non attaqué par H_2SO_4	17 %	22 %	20 %.

En soumettant ce reste à une distillation fractionnée, j'en ai retiré une fraction, bouillant à 260—263° sous une pression de 740 m.m.

L'analyse a donné les chiffres suivants:

0.1710 gr. (Singapour) donnèrent 0.5500 gr. CO_2 et 0.1905 gr. H_2O.
0.1455 gr. (Java) „ 0.4670 gr. CO_2 et 0.1640 gr. H_2O.
Trouvé: C 87.7, 87.6; H 12.3, 12.5.
Calculé pour $C_{15}H_{24}$: C 88.2; H 11.8.
$[\alpha]_D^{25°}$ —1° (Singapour), —1° 5′ (Java).
Poids spéc. 0.915 „ 0 897 „

Ce composé est donc un sesquiterpène que je propose de nommer dilemène [1]). Il est possible qu'il se forme

[1]) La plante s'appelle dilem en malais.

Digitized by Google

sous l'action de l'acide sulfurique. Cependant M.M. H. v. Soden et W. Rojahn [1]) ont retiré de l'essence de patchouli par distillation fractionnée un sesquiterpène, bouillant à 273—274° sous une pression de 760 m.m., $[\alpha]_D = + 0° 45'$, poids spéc. 0.930, qui pourrait être identique à celui que j'ai obtenu, et qui n'était peut-être pas tout à fait pur. Je reviendrai sur ce point, dès que j'aurai pu préparer une quantité suffisante de produit pur.

Buitenzorg, Mai 1905.

---

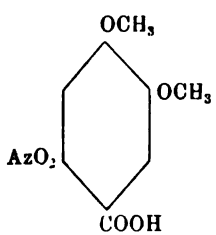
[1]) Ber. 37, p. 3353.

Digitized by Google

Sur le trinitrovératrol [1]),

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Lors de l'étude de la nitration du dinitroanisol symétrique, j'ai obtenu par nitration de l'éther diméthylique de la 3. 5. dinitropyrocatéchine l'éther diméthylique de la trinitropyrocatéchine (trinitrovératrol [2]), dont la constitution était encore inconnue. Ce corps est identique au trinitrovératrol qui a été préparé il y a déjà longtemps par TIEMANN et MATSMOTO [3]) par nitration du vératrol (éther diméthylique de la pyrocatéchine) ou de l'acide vératrique. TIEMANN et MATSMOTO ont démontré, que l'acide vératrique fournit par l'action de l'acide nitrique le nitrovératrol et l'acide nitrovératrique. Plus tard ZINCKE et FRANCKE [4]) ont prouvé que l'acide nitrovératrique, obtenu par nitration de l'acide vératrique, a la constitution suivante:



[1]) Voir la communication dans l'Académie des Sciences d'Amsterdam du 24 Déc. 1904.

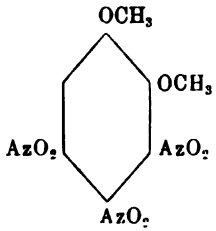
[2]) Ce Rec. **23**, 114.

[3]) Ber. **9**, 937.

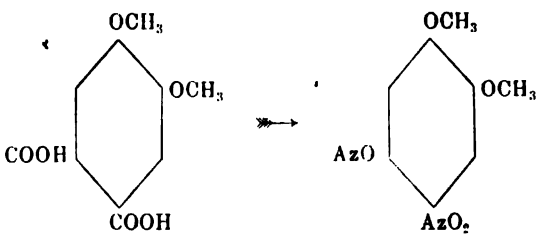
[4]) Ann. der Chem. **293**, 173.

Digitized by Google

Ce corps est transformé par l'action de l'acide nitrique fumant en trinitrovératrol; il s'en suit que la constitution du trinitrovératrol est



Aussi le dinitrovératrol qui a été préparé par nitration du vératrol [1]) ou de l'acide métahémipinique [2]), et dont la formation a donc eu lieu de la manière suivante:



fournit par une nitration plus énergique le trinitrovératrol; on en déduit aussi pour la constitution de ce dernier corps $C_6H(OCH_3)_2(AzO_2)_3$ 1. 2. 3. 4. 5. Or, le trinitrovératrol qui a été préparé par la nitration du vératrol est identique à celui qui est obtenu de l'éther diméthylique de la 3. 5. dinitropyrocatéchine; les pts. d. f. des deux corps sont égaux, un mélange des deux ne montre pas de dépression du pt. d. f., tandis que par l'action de l'ammoniaque alcoolique ou du méthylate de sodium on obtient les mêmes produits de réaction.

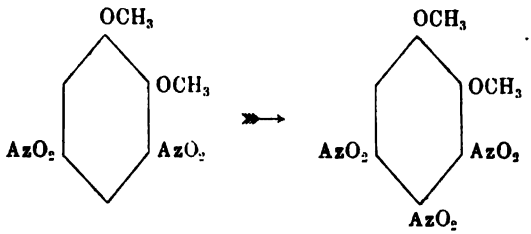
On voit donc qu'en nitrant le 3. 5. dinitrovératrol le groupe AzO_2 est entré entre les deux groupes nitro qui étaient déjà présents dans le noyau:

---

[1]) Brüggemann, Journ. f. prakt Chem. (2) **53**, 252.

[2]) Rossin, Monatsh. f. Chem. **12**, 491. Heinisch, ibid. **15**, 229.

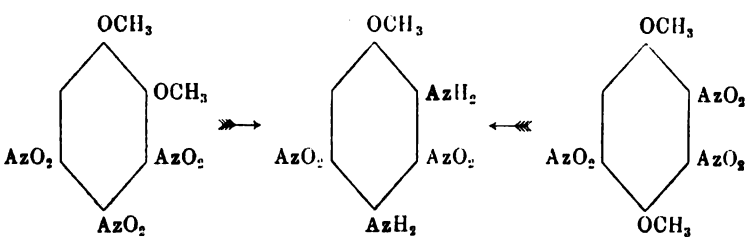
Digitized by Google



Tiemann et Matsmoto [1]) ont communiqué déjà, que le trinitrovératrol réagit facilement avec de l'ammoniaque alcoolique. Ils ont supposé que le produit de la réaction était la trinitro-o-phénylènediamine, en présumant que les deux groupes OCH_3 seraient remplacés par AzH_2. Cette supposition ne s'accorda cependant pas avec l'analyse. En répétant l'expérience on constata la formation de nitrite d'ammonium; le produit obtenu forme des cristaux rouges, pt. d. f. 250°; l'analyse démontre que le corps est le dinitrodiamido-anisol.

Analyse: 0.1118 gr. ont donné 23.1 c c. d'Az à 17° et 760 m.m.
Trouvé: Az 24.—;
Calculé p. $C_7H_8O_5Az_4$: 24 5.

Ce corps a été préparé aussi par Nietzki et Kurtenbacher [2]) par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone:



Cette réaction démontre de nouveau que les groupes AzO_2 se trouvent dans le trinitrovératrol dans les positions 3, 4 et 5.

---

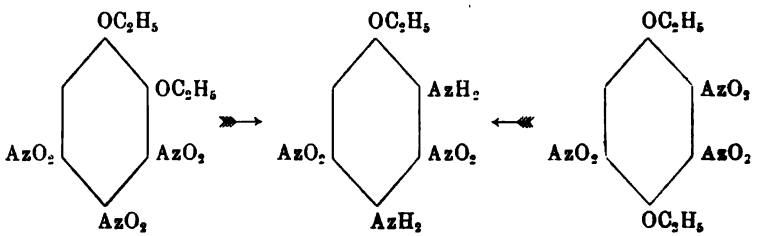
[1]) Ber. **9**, 937; **11**, 131.
[2]) Ber. **25**, 282.

Digitized by Google

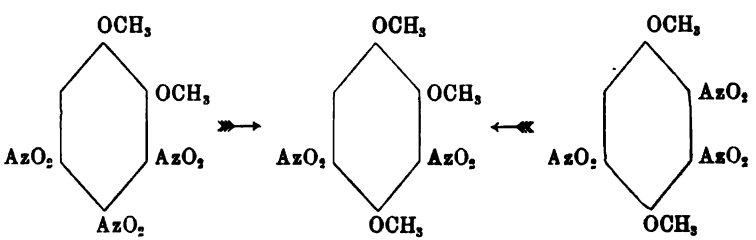
D'une manière tout analogue l'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine, qui a été préparé par nitration de l'éther diéthylique de la pyrocatéchine ou de la 3. 5. dinitropyrocatéchine [1]), réagit avec de l'ammoniaque alcoolique et fournit le dinitrodiamidophénétol, pt. d. f. 245°.

Analyse: 0.110 gr. ont donné 21.6 c.c. d'Az à 15° et 760 m.m.
Trouvé: Az 23.—;
Calculé p. $C_8H_{10}O_5Az_4$: 23.1.

Ce corps a été préparé aussi par M. Nietzki, par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther diéthylique de la trinitrohydroquinone.



Ensuite j'ai tâché encore de remplacer un des groupes nitro dans le trinitrovératrol et aussi dans l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone par OCH_3 pour obtenir deux corps identiques:

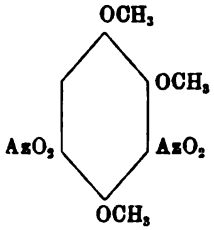


En traitant l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone avec du méthylate de sodium en solution méthylalcoolique, le liquide se colore passagèrement en brun; cependant cette couleur disparaît presque directement et après l'évapo-

[1]) Ce Rec. **24**, 42.
[2]) Ann. der Chem. **215**, 153.

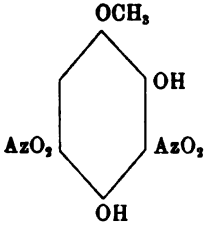
Digitized by Google

ration partielle de l'alcool on obtient des cristaux jaune-clair, pt. d. f. 92°, qui sont l'éther triméthylique de la dinitro-oxyhydroquinone. [1])



Analyse: 0.102 gr. ont donné 10.1 c.c. d'Az à 16° et 750 m.m.
Trouvé: Az 11.3;
Calculé p. $C_9H_{10}O_7Az_2$: 10.8.

Dans ce corps deux des groupes OCH_3 sont remplacés facilement par AzH_2 par l'action de l'ammoniaque alcoolique et l'on obtient le diamido-dinitroanisol, pt. d. f. 250°, mentionné déjà plus haut. Par l'action de l'alcali caustique deux groupes OCH_3 sont remplacés par OH, et en acidulant avec de l'acide chlorhydrique on obtient l'éther monométhylique de la dinitro-oxyhydroquinone



qui a été préparé déjà par M.M. Nietzki et Kurtenbacher [2]).

En chauffant l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone avec de l'aniline en solution alcoolique, on obtient après le refroidissement les cristaux jaunes de la 3. 6. diméthoxy 2. 4. dinitrodiphénylamine, pt. d. f. 143°.

Analyse: 0.114 gr. ont donné 13.2 c.c. d'Az à 13° et 748 m.m.
Trouvé: Az 13.4;
Calculé p. $C_{14}H_{13}O_6Az_3$: 13.1.

---

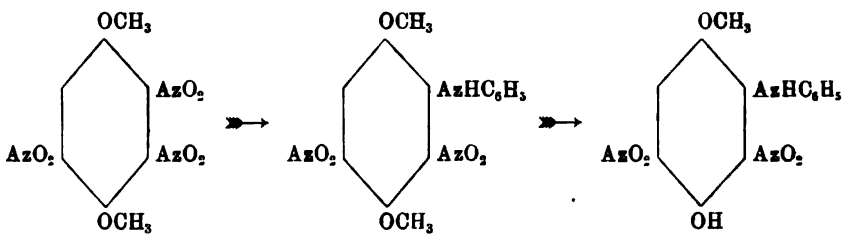
[1]) Cf. Will, Ber. 21, 606.
[2]) Ber. 25, 282.

Digitized by Google

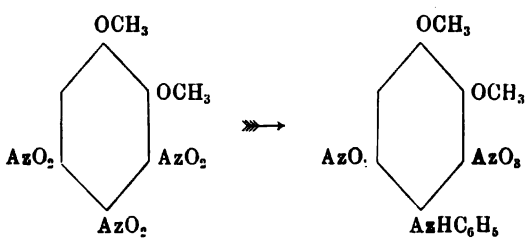
En faisant bouillir ce corps avec de l'alcali caustique on obtient une solution brun-foncé, qui fournit par acidulation avec de l'acide chlorhydrique un précipité jaune; par recristallisation dans de l'eau on obtient des cristaux jaunes, pt. d. f. 177°.

Analyse: 0.097 gr. ont donné 12 c.c. d'Az à 16° et 748 m.m.
Trouvé: Az 14.2;
Calculé p. $C_{12}H_{11}O_6Az_3$: 13.7.

On voit par l'analyse que le groupe OCH_3 est remplacé par OH; le corps obtenu est donc la 3. oxy. 6. méthoxy-2. 4. dinitro-diphénylamine:



Le trinitrovératrol réagit en solution alcoolique tout comme l'éther diméthylique de la trinitrohydroquinone, un des groupes nitro étant remplacé par $AzHC_6H_5$:



Le corps obtenu, étant la 4. 5. diméthoxy. 2. 6. dinitro-diphénylamine, forme des cristaux rouge foncé, pt. d. f 136°.

Analyse: 0.1054 gr. ont donné 12.1 c.c. d'Az à 19° et 770 m.m.
Trouvé: Az 13.2;
Calculé p. $C_{14}H_{13}O_6Az_3$: 13.1.

Cependant, vis-à-vis du méthylate de sodium, le trinitrovératrol se comporte tout autrement. En le traitant en

Digitized by Google

solution méthylalcoolique avec du $NaOCH_3$, la solution se colore en pourpre; la couleur disparaît seulement après quelques minutes de chauffage au bain-marie, la solution étant devenue alors jaune.

Après le refroidissement il se dépose des cristaux jaunes, pt. d. f. 152°. Ces cristaux ne sont pas attaqués par de l'ammoniaque alcoolique ou de l'alcali caustique. On trouve dans l'eau-mère, sauf le $NaAzO_2$, un peu d'un corps qui est probablement identique à l'éther triméthylique de la dinitro-oxyhydroquinone.

L'éther diéthylique de la trinitropyrocatéchine réagit d'une manière parfaitement analogue avec l'éthylate de sodium, donnant un corps fondant à 135°. Le trinitrovératrol réagit de même facilement en solution méthyl- ou éthylalcoolique avec le cyanure de potassium, donnant des corps bien cristallisés. Il est probable que le trinitrovératrol forme d'abord des produits d'addition avec le $NaOCH_3$ ou le KCAz (tout comme les autres corps polynitrés), qui sont transformés ensuite dans les corps mentionnés. Leur étude n'est pas encore achevée.

J'apporte ici mes remercîments à M. de Oude qui a bien voulu m'assister dans cette recherche.

Amsterdam, Mai 1905.

Lab. du Ministère des Finances.

Digitized by Google

Sur le remplacement d'atomes ou de groupes d'atomes par l'hydrogène dans les corps aromatiques pendant la réduction,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

On a observé quelquefois que, pendant la réduction de corps aromatiques nitrés, des atomes ou des groupes sont éliminés du noyau benzénique et remplacés par l'hydrogène. C'est M. LORING JACKSON [1]) qui a tâché de donner l'explication de ce phénomène.

Il dit cependant que les faits connus jusqu' ici ne sont pas suffisants pour en déduire une règle, permettant d'indiquer les positions dans lesquelles les groupes doivent se trouver pour causer l'élimination du brome, de l'iode, etc. Dans un mémoire qui a paru récemment [2]) j'ai cité un assez grand nombre de cas que j'ai trouvés dans la littérature, dans lesquels il y a élimination de groupes pendant la réduction; qu'il me soit permis d'ajouter maintenant encore quelques exemples que j'ai rencontrés au cours de mes recherches sur les corps nitrés.

Iododinitrobenzène 1. 2. 4.

On sait que le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 fournit par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique la chloro. m. phénylènediamine [3]), tandis que le bromodinitro-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **18**, 466.

[2]) Ce Rec. **23**, 210.

[3]) BEILSTEIN et KURBATOW, Ann. der Chem. **197**, 76.

Digitized by Google

benzène 1. 2. 4 donne par réduction la m. phénylènediamine [1]). J'ai opéré sur l'iododinitrobenzène 1. 2. 4 pour voir si l'iode est éliminé, oui ou non.

On dissout cinq grammes d'iododinitrobenzène dans un peu d'alcool éthylique, on ajoute 20 c.c. d'acide chlorhydrique de 20 % et ensuite peu à peu de l'étain granulé, jusqu'à ce que la solution, qui a d'abord une couleur jaune, soit devenue incolore. Après une demi-heure de chauffage on évapore l'alcool au bain-marie, on élimine l'étain par un courant de gaz sulfhydrique et après avoir chassé l'excès de ce dernier on sature avec de l'alcali caustique et l'on épuise avec de l'éther. On sèche la solution éthérée en la laissant en contact avec quelques fragments de potasse, on décante et on chasse l'éther au bain-marie. Le résidu qui constitue une huile, se solidifiant après quelque temps, est la m. phénylènediamine.

Puisque les diamines aromatiques s'oxydent facilement à l'air en donnant des corps colorés et souvent résineux dont il est difficile d'isoler les corps purs, on peut se servir avec avantage du chlorodinitrobenzène 1. 2. 4, pour identifier ces diamines.

Le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 réagit avec la m. phénylènediamine de la manière suivante:

$$C_6H_3(AzO_2)_2Cl + C_6H_4(AzH_2)_2 = C_6H_3(AzO_2)_2AzH\,C_6H_5AzH_2 + HCl$$ [2]).

L'acide chlorhydrique qui se forme simultanément s'empare de la quantité équivalente de m. phénylènediamine, ce qu'on peut éviter en ajoutant la quantité calculée d'acétate de soude; le rendement en 2. 4. dinitro. 3'. aminodiphénylamine, pt. d. f. 172°, est alors presque théorique. C'est ainsi qu'il a été démontré que l'iododinitrobenzène 1. 2. 4 fournit par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique la m. phénylènediamine, l'atome d'iode étant éliminé.

---

[1]) Zincke et Sintenis, Ber. 5, 792.

[2]) Leymann, Ber. 15, 1237.

Digitized by Google

Acide dinitrobenzènesulfonique 1. 2. 4.

WURSTER [1]) a démontré que l'acide dinitrobenzoïque 1. 2. 4 donne par réduction la m. phénylènediamine. J'ai traité de la même manière l'acide dinitrobenzènesulfonique, pour voir si le groupe SO_3H peut aussi être remplacé par l'hydrogène. L'acide dinitrobenzènesulfonique fut préparé en chauffant le tétranitrodiphényldisulfure (obtenu en chauffant le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 en solution alcoolique avec la quantité calculée de Na_2S_2 [2]) pendant trois heures en tube scellé à 130° avec de l'acide nitrique de 1.52. Le contenu du tube est versé dans l'eau; le disulfure étant transformé totalement en acide dinitrobenzènesulfonique on obtient une solution claire, et, après avoir chassé l'acide nitrique au bain-marie par évaporation répétée, on obtient une huile qui se solidifie bientôt à la température ordinaire [3]).

L'acide dinitrobenzènesulfonique fut traité par de l'acide chlorhydrique et de l'étain. Aprés une heure de chauffage on sature avec de l'alcali caustique; il se sépare de l'hydrate stanneux. Il est difficile d'épuiser la liqueur avec de l'éther, parce que deux couches bien distinctes ne se forment pas facilement. On peut éviter cet inconvénient en faisant passer d'abord pendant cinq minutes un courant de vapeur d'eau dans le ballon qui contient la liqueur, en ayant soin d'adapter à celui-ci un refrigérant ascendant, pour éviter une évaporation de la diamine. L'hydrate stanneux qui est d'abord gélatineux se sépare alors comme une poudre brunâtre au fond du ballon; ensuite on peut filtrer ou décanter facilement le liquide et épuiser avec de l'éther.

---

[1]) Ber. 7, 214.

[2]) Ce Rec. 20, 131.

[3]) En mettant de côté dans le laboratoire la quantité non employée de ces cristaux on observa qu'ils sont hygroscopiques et se liquéfient au cours de quelques semaines. Après quelque temps la solution se solidifie de nouveau, donnant de très gros cristaux qui sont sans doute un hydrate de l'acide dinitrobenzènesulfonique.

Digitized by Google

Après avoir séché la solution éthérée et chassé l'éther, on traite le résidu en solution alcoolique avec la quantité calculée de chlorodinitrobenzène 1. 2. 4; il fournit après le refroidissement les cristaux rouges de la 2. 4. dinitro. 3'. amino-diphénylamine, pt. d. f. 172°. On voit donc qu'aussi le groupe SO_3H est éliminé pendant la réduction.

Tribromo. m. toluidine.

M. Loring Jackson [1]) a communiqué que la tribromoaniline est transformée en dibromoaniline par réduction. J'ai traité d'une manière analogue la tribromo. m. toluidine, en opérant de la manière suivante. Cinq grammes de la tribromo. m. toluidine sont introduits dans un ballon; on ajoute 20 c.c. d'alcool éthylique de 96 %, 30 c. c. d'acide chlorhydrique de 30 % et 15 gr. d'étain granulé. On fait bouillir pendant une heure dans un ballon (muni d'un réfrigérant ascendant) et on fait évaporer ensuite l'alcool au bain-marie. Le résidu est traité avec de l'alcali caustique et distillé ensuite dans un courant de vapeur d'eau. Le distillat est épuisé avec de l'éther, et après son évaporation le résidu est traité en solution alcoolique avec du chlorodinitrobenzène 1. 2. 4; on obtient de beaux cristaux rouge foncé de la 2. 4. dinitro. 3'. méthyl-diphénylamine, pt. d. f. 158°. Le même corps est obtenu en traitant la m. toluidine en solution alcoolique avec le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4.

Analyse de la 2. 4. dinitrophényl. m. toluidine.
0.1592 gr. ont donné 20.5 c.c. d'Az à 19° et 768 m.m.
Trouvé: Az 15.—
Calculé p. $C_{13}H_{10}O_4Az_3$: 15.3.

On voit donc que la présence d'un groupe méthyle en position méta par rapport au groupe AzH_2 facilite l'élimination des atomes de brome du noyau benzénique, car ils sont tous les trois éliminés, tandis que dans la

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 468.

Digitized by Google

tribromoaniline seulement un atome de brome est remplacé par de l'hydrogène.

Tribromo-dinitrotoluène 2. 4. 6. 3. 5.

En traitant le dibromo-dinitrotoluène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, M. Davis [1]) a obtenu la toluylènediamine sym. Il attribue l'élimination du brome à l'influence des groupes AzO_2; cependant M. Loring Jackson [2]) a démontré, que ce ne sont pas les groupes nitro mais les groupes AzH_2 qui causent l'élimination des atomes de brome.

Aussi en traitant le 2. 4. 6. tribromo. 3. 5. dinitrotoluène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, j'ai obtenu après la réduction la toluylènediamine sym., qui fut identifiée par le pt. d. f. de son dérivé diacétylé (235° [3]), ou en la traitant avec du chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 en solution alcoolique; on obtient alors la 2. 4. dinitro. 3'. méthyl-5'. aminodiphénylamine, pt. d. f. 153°.

Dibromo-dinitrotoluène 3. 5. 2. 4.

Le 3. 5. dibromotoluène fournit par l'action de l'acide nitrique deux corps dinitrés isomères, l'un fondant à 157° et l'autre à 106—108° [4]). La constitution de ces corps n'était pas encore connue; cependant les expériences décrites ci-dessus laissent prévoir qu'on pourrait éliminer les atomes de brome par réduction avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, et obtenir ainsi une des toluylènediamines dont la constitution est bien connue. L'expérience a vérifié cette supposition. Le dibromodinitrotoluène, pt. d. f. 157°, fut traité avec de l'acide chlorhydrique concentré, de l'étain et un peu d'alcool éthylique pour mieux le faire dissoudre. Aprés une heure de chauffage on fait évaporer l'alcool, on

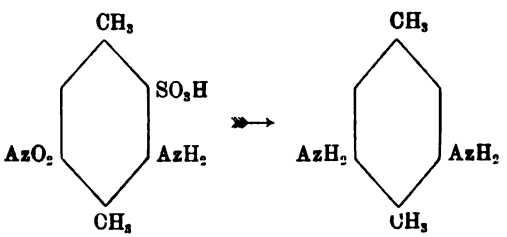
[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 871.
[2]) Amer. Chem. Journ. **18**, 467.
[3]) Davis l. c.
[4]) Nevile et Winther, Ber **13**, 967.

Digitized by Google

sature avec de l'alcali caustique, on épuise avec de l'éther, on sèche et distille l'éther et obtient après recristallisation dans de l'éther des aiguilles incolores, pt. d. f. 99°, qui sont la toluylène-diamine $C_6H_3CH_3(AzH_2)_2$ 1. 2. 4; il en résulte pour constitution du corps primitif $C_6H(CH_3)Br_2(AzO_2)_2$ 1. 3. 5. 2. 4.

Acide nitro. p. xylidinesulfonique.

M. Friedr. Mayer [1]) a démontré que l'acide nitropseudocumidinesulfonique fournit par réduction la pseudocumylènediamine, le groupe SO_3H étant éliminé; de la même manière l'acide nitro. p. xylidinesulfonique [2]) m'a fourni la p. xylylènediamine [3]) $C_6H_2(CH_3)_2(AzH_2)_2$ 1. 4. 3. 5. Le corps a été obtenu sous forme de son hydrochlorate, bien soluble dans l'eau.



Dibromo-dinitro. m. xylène $C_6(CH_3)_2Br_2(AzO_2)_2$ 1. 3. 4. 6. 2. 5.

O. Jacobsen [4]) a démontré que par réduction du 2. 4. dibromo. 5. 6. dinitro. m. xylène on obtient l'orthodiamino-m. xylène $C_6H_2(CH_3)_2(AzH_2)_2$ 1. 3. 5. 6.

M. Auwers [5]) a transformé le 2. nitro. 4. 6. dibromo. m. xylène en 2. amido. 4. 6. dibromo. m. xylène; dans ce cas les atomes de brome ne sont pas éliminés, parce qu'ils se trouvent en position méta par rapport au groupe AzH_2.

---

[1]) Ber. **20**, 971.
[2]) Ce Rec. **24**, 49.
[3]) Nölting, Ber. **35**, 641.
[4]) Ber. **21**, 2826.
[5]) Ber. **32**, 3313.

Digitized by Google

Cependant, en traitant le 4. 6. dibromo. 2. 5. dinitro. m. xylène avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain, j'ai obtenu le 2. 5. diamido. m. xylène qui a été préparé déjà par M. Nölting [1]).

Ensuite il me reste encore à rappeler que l'oxyméthyltribromonitraniline m'a fourni pas réduction le diamidoanisol 1. 3. 5 [2]).

Résumé.

Pendant la réduction énergique de corps aromatiques contenant le groupe AzH_2 avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on peut éliminer des atomes ou des groupes d'atomes (Br, I, COOH, SO_3H e. a.) du noyau benzénique. Cette élimination a lieu seulement quand ces atomes ou groupes se trouvent en position ortho ou para par rapport au groupe AzH_2, ceux en position méta ne sont pas éliminés. La présence de groupes OH, AzH_2 et CH_3 (ou des dérivés de ces groupes), en position méta (3 et 5) par rapport au groupe AzH_2, facilite l'élimination. Si l'on observe pendant la réduction de corps aromatiques nitrés l'élimination de groupes, cette élimination n'est pas due à la présence des groupes nitro, mais à leur transformation préalable en groupes amido, qui causent l'élimination [3]).

Amsterdam, Mai 1905.

Lab. du Ministère des Finances.

---

[1]) Ber. 35, 640.
[2]) Ce Rec. 24, 45.
[3]) Voir aussi ce Rec. 23, 216.

Digitized by Google

Sur l'oxydation et la réduction,

PAR *M.* N. SCHOORL.

Parmi les réactions que l'on effectue dans le laboratoire de chimie, les phénomènes d'oxydation et de réduction jouent un rôle prépondérant. Dans des réactions de ce genre, le rapport entre les deux corps qui réagissent l'un sur l'autre est tel, que l'un d'eux joue le rôle d'oxydant et l'autre le rôle de réducteur; il en resulte que, dans les considérations qui vont suivre, il suffira de s'occuper d'une seule des deux catégories de substances, par exemple des corps oxydants.

Lorsqu'on compare les résultats que l'on obtient en faisant agir différents corps oxydants sur une seule et même substance, on constate que ces résultats sont très variables. Cette constatation est fréquente surtout en chimie organique, à preuve les lignes suivantes de LASSAR—COHN [1]): „Zu welchen abweichenden Resultaten die Anwendung verschiedener Oxydationsmittel auf das gleiche Ausgangsmaterial führen kann, ersehen wir aus Folgendem, das uns zugleich zeigt, wie wichtig es ist, richtige Oxydationsmittel anzuwenden, deren Herausfinden allerdings oft einem glücklichen Zufall zu verdanken ist."

---

[1]) Cf. Arbeitsmethoden, p. 795.

Digitized by Google

Aussi lorsque, dans la résolution de problèmes de chimie organique, il s'agit d'employer un agent oxydant pour atteindre un but déterminé, on songe de suite à classer les différents corps oxydants possibles suivant une gradation descendante ou ascendante, de manière à obtenir une série analogue à la série électromotrice des différents métaux. Il ne semble pas toutefois invraisemblable de réaliser une telle classification, puisque dans la pratique de la chimie on parle couramment d'oxydants faibles et d'oxydants énergiques; et si l'on possédait une série ainsi constituée, on pourrait faire un choix bien plus rationnel pour chaque cas déterminé.

Je désire démontrer dans cet exposé qu'il est impossible de faire une classification de ce genre, et que l'on sort à peine de la conception vague des agents oxydants plus ou moins faibles ou plus ou moins énergiques. Cette question ne sera éventuellement susceptible d'une réalisation probable, que lorsque se seront étendues nos connaissance des forces qui entrent en jeu dans la molécule elle-même.

Cette conception découle du fait que le résultat d'une oxydation ne dépend pas seulement de l'activité du corps oxydant, mais aussi de la nature de la substance qu'il s'agit d'oxyder; on en trouve des exemples intéressants dans la série des alcaloïdes. Les trois alcaloïdes, la cocaïne, la pilocarpine et la morphine sont facilement oxydables, au point que, dissous par exemple dans l'acide sulfurique concentré, ils provoquent à temperature ordinaire la réduction de l'acide chromique en sel vert de chrome, quand on introduit dans la solution quelques cristaux de bichromate de potassium. En présence d'oxydants moins énergiques, ils se comportent autrement et pour le démontrer je puis citer l'oxydation par l'acide iodique, le ferricyanure ferrique et le chlorure mercureux; leur action oxydante est éventuellement facile à constater par la production respective d'iode, de bleu de Prusse et de mercure métallique gris.

Les trois alcaloïdes donnent à la température ordinaire les résultats suivants:

Digitized by Google

	Avec HIO_3	Avec Fe ($FeCy_6$)	Avec HgCl.
Cocaïne	négatif	négatif	positif
Pilocarpine	négatif	négatif	positif
Morphine	positif	positif	négatif

Il en résulte que c'est précisément la substance qui peut oxyder la cocaïne et la pilocarpine, qui est inactive vis-à-vis de la morphine, et réciproquement. En d'autres termes, tandis que pour la morphine l'acide iodique et le ferricyanure ferrique doivent être considérés comme des agents oxydants plus puissants que le chlorure mercureux, c'est précisément le contraire pour la cocaïne et la pilocarpine. Cette différence dépend probablement de la structure variable des molécules des alcaloïdes en question.

On trouve un exemple encore plus simple de ce fait à propos de deux métaux très rapprochés par leurs propriétés, notamment le nickel et le cobalt; je cite ci-après les différents corps oxydants que l'on peut employer pour transformer les sels de ces métaux de l'état d'oxydes inférieurs en peroxydes colorés en noir (Ni_2O_3 et Co_2O_3); les résultats sont:

	Nickel.	Cobalt.
Carbonate de sodium en présence du brome on du chlore [1]):	positif	positif.
Peroxyde de sodium à chaud [2]):	négatif	positif.
Soude caustique et ferricyanure de potassium [3]):	positif	plus faible.
Soude caustique et iode [4]):	plus faible	positif.

Les hypochlorites, les hypobromites, les hypoiodites, et le peroxyde de sodium oxydent donc plus facilement le cobalt que le nickel, tandis que le ferricyanure de potassium en solution alcaline produit l'effet opposé. Pour le démontrer on peut employer des solutions suffisamment diluées pour que les ferricyanures des métaux cités ne précipitent pas,

---

[1]) Cf. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem., 1904, I, pp. 119 et 124.
[2]) Cf. Kassner, Archiv. d. Pharm. 232, p. 226, 240.
[3]) Cf. Guérin, Journ. d. Pharm. et d. Chim., 1904, p. 139.
[4]) Cf. Guérin, loc. cit.

Digitized by Google

ou tout au moins pas directement. On fait à cet effet usage de solutions 0.02 normales de nitrate de nickel et de cobalt.

Si dans cette solution de nitrate de nickel on introduit une solution de ferricyanure de potassium et puis de la soude caustique, on observe qu'au bout de quelques secondes il précipite du peroxyde brun noir de nickel; pour le nitrate de cobalt la réaction ne se produit pas au début; au bout de quelque temps il se produit un précipité jaune de ferricyanure qui se transforme à la longue en peroxyde brun noir de cobalt.

On voit donc que, même pour des éléments aussi voisins que le nickel et le cobalt, il existe des différences profondes par rapport à la puissance des agents d'oxydation. On ne peut donc songer à faire une classification générale des oxydants d'après un ordre déterminé qui serait invariable pour tous les cas semblables. En apparence cet ordre devrait dépendre de la nature de la substance qu'il s'agit d'oxyder, et il faut une certaine adaptation pour le corps oxydant et réducteur. C'est un fait qui est connu en chimie organique, mais au sujet duquel il importait, à mon avis, de donner quelques développements.

Amsterdam, Avril 1905.

Laboratoire de chimie de l'Université.

Digitized by Google

Sur quelques dérivés de l'isopropanol trichloré 1.1.1 [1]).

PAR *M.* LOUIS HENRY.

A. — ÉTHERS HALOÏDES (Cl, Br).

Dans son mémoire sur l'isopropanol trichloré 1.1.1 [2]), le Père VITORIA rapporte les diverses tentatives, restées malheureusement infructueuses, qu'il a faites pour obtenir les éthers haloïdes de ce remarquable composé.

Les éthers haloïdes constituent un groupe important parmi les dérivés des alcools. Présumant que l'auteur, malgré sa bonne volonté, ne serait à même de reprendre ses recherches qu'après un temps que les circonstances rendraient peut-être bien long, j'ai tenu à combler cette lacune regrettable dans l'histoire de cet alcool si intéressant à divers titres. J'y ai réussi dans une certaine mesure.

Le Père VITORIA a déjà fait connaître que le trichlorure de phosphore réagit intensément sur l isopropanol trichloré $CCl_3—CH(OH)—CH_3$. Me souvenant de la netteté avec laquelle les corps halogènes, Cl et Br, réagissent sur les dérivés mono-oxy-alkylés $Cl_2P.OC_nH_{2n+1}$, résultant de l'action de PCl_3 sur les alcools primaires, j'ai cru trouver dans cette belle réaction, imaginée par MENSCHUTKIN [3]), une

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n°. 3, pp. 101—121, 1905.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1904, pp. 1087—1123. — Ce Recueil, T XXIV, p. 265.

[3]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXXXIX, p. 143, année 1866

Digitized by Google

méthode propre à fournir les éthers haloïdes, vainement cherchés jusque-là. L'expérience a pleinement répondu à mes prévisions.

Parmi les produits de l'action de PCl_3 sur l'isopropanol trichloré se trouve un composé analogue à celui qu'a fait connaître autrefois Menschutkin, $Cl_2P.OC_2H_5$, pour l'alcool éthylique. Il résulte de l'action de molécules égales du chlorure phosphoreux et de l'alcool isopropylique trichloré, avec départ de HCl

$$Cl_2PCl + HO-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix} = HCl + Cl_2P.OCH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Ce corps est assez malaisé à dénommer; je l'appellerai le „bichloro-phosphite d'oxy-isopropyle trichloré 1. 1. 1.'

Ce composé qui est nettement défini, se présente sous forme d'un liquide incolore, limpide, quelque peu épais. Sa densité à 20° est égale à 1.5870.

Il bout à 140° sous la pression de 70 millimètres et à 223°—224° sous celle de 758 millimètres [1]).

Ce corps ne fume pas ou très faiblement au contact de l'air ordinaire. Il tombe au fond de l'eau, où il se décompose rapidement en se transformant en acides HCl et phosphoreux, en même temps que l'alcool isopropylique trichloré est régénéré. Cette réaction permet de contrôler la composition de ce dérivé compliqué: elle a fourni 26.22 % de chlore phosphoreux, alors que la formule indiquée en demande 26.84.

Chauffé en vase clos avec une solution d'éthylate sodique, ce corps abandonne tout son chlore sous forme de chlorure. On a trouvé ainsi qu'il en renferme au total 62.52 %, alors que la formule en demande 63.27.

---

[1]) Le dérivé mono-oxypropylique normal $Cl_2P-OC_3H_7$ bouillant à 143°—145°, le chiffre indiqué pour le dérivé isopropylique tri-chloré 1.1.1 est approximativement celui que l'on peut théoriquement lui assigner.

Digitized by Google

L'action des corps halogènes sur cet éther chlorophosphoreux est particulièrement intéressante.

Le chlore et le brome réagissent vivement et dès la température ordinaire en déterminant un échauffement considérable.

$$Cl_2P.O.CH<^{CCl_3}_{CH_3} + X_2 = {}^{Cl_2}_{X}>PO + XCH<^{CCl_3}_{CH_3}.$$

Il en résulte un composé oxyphosphorique, PCl_3O ou PCl_2BrO, et un éther haloïde de l'isopropanol trichloré. On ne s'est pas arrêté à isoler l'oxy-chlorure ou l'oxy-chlorobromure de phosphore formé dans ces conditions. Pour les détruire, le produit direct de la réaction a été versé dans l'eau qui laisse, sous forme d'une huile lourde insoluble, le dérivé éthéré trichloro-isopropylique formé.

Chlorure d'isopropyle trichloré $CCl_3—CHCl—CH_3$.

Ce corps constitue un liquide incolore, limpide et mobile, insoluble dans l'eau.

Sa densité à 20° est égale à 1.473.

Il bout sous la pression de 760 millimètres à 152°—153°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de V. Meyer, a été trouvée égale à 6.32.

Substance	0gr1688
Volume d'air déplacé dans le bain d'air vers 180°	22cc8
Température	16°
Pression barométrique	743mm
Tension de la vapeur d'eau	13mm5

La densité calculée est 6.29.

L'indice de réfraction a été trouvé 1.4867, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire 35.48, alors que la théorie exige 35.699.

Ce composé se congèle dans la neige carbonique arrosée d'éther en une masse fondant à —65°.

On y a trouvé 78.43 et 78.61 % de chlore, alors que la formule correspond à 78.02 %.

Digitized by Google

Ce composé constitue le chlorure complet de l'acide chloro-propionique $H_3C—CHCl—CO(OH)$. Le chlorure ordinaire $H_3C—CHCl—C<^{O}_{Cl}$ de cet acide bout, selon mes déterminations, à 109°—110°, sous la pression de 744 millimètres [1]). Le remplacement de Cl_2 par O dans le composant CCl_3 détermine donc ici un abaissement dans le point d'ébullition d'environ 42°.

On remarquera qu'il y a une différence approximativement du même ordre entre le propylène trichloré 1. 1. 1., dont il sera question plus loin, et le chlorure d'acryle $CH_2=CH—COCl$

$$\left.\begin{array}{ll} CH_2=CH—CCl_3 & \text{Éb. } 115° \\ CH_2=CH—C<^{O}_{Cl} & \text{— } 75° \end{array}\right\} —40° \text{ [2])}.$$

Bromure d'isopropyle trichloré $CCl_3—CHBr—CH_3$.

Ce corps constitue, comme le précédent, un liquide incolore, mobile, faiblement odorant, insoluble dans l'eau. Il se conserve sans altération extérieurement apparente, dans les conditions ordinaires.

Sa densité, à l'état liquide, à 20° est égale à 1.775.

Il bout, sous la pression de 766 millimètres, à 171°—172°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 7.821.

Pression barométrique	762mm
Substance	0gr0662
Mercure soulevé	650mm
Tension de la vapeur.	112mm
Volume de la vapeur.	74cc2
Température	185°

---

[1]) Comptes rendus, t. C, page 114, année 1885.

[2]) Moureu, Annales de chimie et de physique, t. II, p. 161.

Digitized by Google

La densité calculée est 7.826.

Ce corps a été chauffé en vase clos avec de l'éthylate sodique dans l'alcool. On y a trouvé ainsi 83.01 et 82 90 % de chlore et de brome réunis, alors que la formule en demande 83.35 %.

On observe entre les points d'ébullition de ces deux éthers haloïdes des différences du même ordre que celles que l'on observe entre les dérivés correspondants de l'éthanol trichloré $Cl_3C—CH_2(OH)$.

Cl_3C | $H_2C—Cl$	Eb	130° [1])	Cl_3C | H_2CBr.	Eb.	152°

Différence + 22°.

Cl_3C | $HC—Cl$ | H_3C	Eb.	152°	Cl_3C | $HCBr$ | H_3C	Eb.	172°

Différence + 20°.

On peut remarquer également que des différences concordantes existent entre les dérivés correspondants en C_2 et en C_3; la méthylation du composant $H_2\overset{|}{\underset{|}{C}}.X$, devenant $H\overset{|}{\underset{\underset{|}{CH_3}}{C}}X$, détermine une élévation d'environ 20° dans le point d'ébullition.

Je ferai encore remarquer la régularité que l'on observe entre les différences des points d'ébullition des divers dérivés chlorés du chlorure d'éthyle $H_3C—CH_2Cl$ dans le composant $H_3C—$ et de ceux des dérivés correspondants du chlorure d'isopropyle $H_3C—CHCl—CH_3$.

---

[1]) Staedel, Bericht, etc., t. XV, p. 2563.

Digitized by Google

Dérivés en C_2.		Dérivés en C_3.	
CH_3 – CH_2Cl	Eb. 12°	CH_3 – $CHCl$ – CH_3	Eb. 36°

Différence + 24°.

CH_2Cl – CH_2Cl	Eb. 84°	CH_2Cl – $CHCl$ – CH_3	Eb. 98°

Différence + 14°.

$CHCl_2$ – CH_2Cl	Eb. 114°	$CHCl_2$ – $CHCl$ – CH_3	Eb. 132° [1])

Différence + 18°.

CCl_3 – CH_2Cl	Eb. 130°	CCl_3 – $CHCl$ – CH_3	Eb. 152°

Différence + 22°.

On voit de suite la différence qu'exerce, sur la volatilité des composés en question, la nature du composant C associé au composant CH_2Cl qui est l'objet de la méthylation en devenant $CHCl$.
CH_3

B. — Réaction de PCl_3 et PCl_5.

1° Trichlorure de phosphore PCl_3. — La réaction du trichlorure de phosphore sur des alcools, dans le but d'obtenir des éthers haloïdes, a été réalisée depuis longtemps. Au point de vue qui m'occupe en ce moment, dans

[1]) Herzfelder, Berichte, etc., t. XXVI, pp. 1258, 2434.

Digitized by Google

sa forme incomplète et formant des éthers chlorophosphoreux, elle a d'abord été signalée par MENSCHUTKIN en 1866 [1]). Plus tard, en 1897, elle a été étudiée d'une manière plus approfondie et différenciée suivant les alcools de diverse nature par un autre chimiste russe, A. JAROSCHENKO [2]). Cet auteur a constaté:

1° Qu'avec les alcools primaires, on obtient principalement, comme MENSCHUTKIN l'avait déjà indiqué, un dérivé bichloro-phosphoreux $Cl_2P—OC_nH_{2n+1}$;

2° Qu'avec les alcools secondaires, PCl_3 agit surtout comme déshydratant pour donner un hydrocarbure à liaison éthylénique; ainsi en est-il avec l'alcool isopropylique dont environ 83 % se transforment en propylène $H_2C=CH—CH_3$;

3° Qu'avec les alcools tertiaires, on obtient presque quantitativement, comme il fallait d'ailleurs s'y attendre, un éther chlorhydrique $—\overset{|}{\underset{|}{C}}Cl$ [3]). On va voir que la règle synthétique énoncée par JAROSCHENKO ne s'applique pas tout à fait à l'isopropanol trichloré, en sa qualité d'alcool secondaire.

L'action de PCl_3 sur l'isopropanol trichloré a été réalisée à différentes reprises, suivant des proportions diverses, à molécules égales, ou bien trois molécules d'alcool pour deux de chlorure, parfois sur des quantités assez notables de matière. La marche de la réaction a toujours été, comme son résultat final, à peu près la même.

Je décrirai une de ces multiples opérations. 40 grammes d'isopropanol trichloré ont été mis en réaction, dans la

---

[1]) Liebig's Annalen, etc., t. CXXXIX, pp. 347 et suiv.

[2]) Chemisch Centralblatt, 1897, t. II, p. 334.

[3]) Sous ce rapport, les alcools tertiaires se comportent, vis-à-vis de PCl_3, comme les acides $—C<^{O}_{OH}$. On voit combien la présence de l'hydrogène fixé sur le composant carbo-hydroxyle $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—OH$ influe puissamment sur le sens de la réaction quant à ses produits définitifs.

Digitized by Google

proportion de trois molécules d'alcool pour deux de trichlorure. L'alcool solide se dissout dans le trichlorure en déterminant un abaissement notable dans la température. La réaction s'établit d'elle-même et il se dégage du gaz acide chlorhydrique, paisiblement. On a chauffé doucement le mélange en dessous d'un réfrigérant en spirale. L'opération cette fois a duré environ trois heures; tout dégagement gazeux avait cessé. Le liquide renfermé dans le ballon était resté homogène.

On a soumis toute la masse à une première distillation sous une pression de 236 millimètres. La distillation a commencé vers 80°; le thermomètre s'est élevé successivement pour rester fixe entre 180° et 190° pendant un certain temps. Puis il a repris sa marche ascensionnelle, pour rester de nouveau fixe à 260°—270°, où une bonne partie du liquide a passé. A la fin, il y a eu décomposition de la petite quantité restante.

La première portion introduite dans l'eau a subi une légère décomposition, due sans doute à du trichlorure de phosphore non altéré. Il est resté un liquide huileux, insoluble et plus dense que l'eau, qui, après dessiccation à l'aide du chlorure calcique, a bouilli entre 110° et 115°. Ce corps n'est autre chose que du propylène trichloré 1. 1. 1. $Cl_3C . CH = CH_2$, le même qui se produit si nettement dans l'action de P_2O_5 sur l'isopropanol trichloré [1]). Cette constatation doit être notée: elle prouve que, dans cette circonstance, le PCl_3 s'est comporté comme un agent déshydratant, vis-à-vis de l'isopropanol lui-même, selon la règle formulée par Jaroschenko. Je reviendrai plus loin sur ce produit.

La seconde et la troisième portion du liquide distillé ont été soumises à une seconde distillation sous une pression de 25 millimètres. La portion médiane, qui avait d'abord

---

[1]) Voir le mémoire du Père Vitoria: Sur l'isopropanol trichloré, cité plus haut.

Digitized by Google

passé de 180° à 190°, a passé cette fois vers 130°. C'est le bichloro-phosphite d'isopropanol trichloré $Cl_2P.OCH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}$, dont je me suis déjà occupé précédemment.

La dernière portion recueillie de 260° à 270° a distillé dans ces conditions nouvelles, sous la pression de 25 millimètres, vers 210°. Ce corps répond à la formule $ClP.\left(O.CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$ et constitue un monochloro-phosphite d'isopropanol trichloré.

C'est un liquide assez épais, qui se décompose doucement au contact de l'eau en régénérant finalement l'alcool isopropylique trichloré. La titration de l'acide chlorhydrique formé dans ces conditions a indiqué 9.57 % de chlore actif; la formule indiquée plus haut correspond, pour ClP—, à 9.06 %.

L'alcool éthylique décompose vivement ce produit et il se dégage de l'acide chlorhydrique. On a chauffé la masse alcoolique à l'ébullition pendant une demi-heure environ; on l'a alors introduite dans l'eau: il s'est séparé une couche huileuse insoluble qui, soumise à la distillation, a passé à 160°—162° et qui s'est solidifiée au contact d'une parcelle d'isopropanol trichloré en une masse cristalline fusible à 50°. C'est par conséquent de l'alcool trichloré primitif que l'alcool ordinaire aura expulsé vis-à-vis du composant phosphoreux ClP—.

Il est vraisemblable que la dernière portion du produit brut qui, lors de la première rectification, s'est décomposée, était constituée par l'éther phosphoreux trichloro-isopropylique $P\left(OCH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\right)_3$ lui-même. On peut donc admettre, ce me semble, que le trichlorure de phosphore PCl_3, au contact de l'isopropanol trichloré, se comporte de deux manières distinctes:

a) Pour une faible part, comme agent de déshydratation pour produire du propylène trichloré $CCl_3—CH=CH_2$.

Digitized by Google

b) Pour la plus grande partie, pour former des dérivés phosphoreux, par l'échange de Cl contre $O.CH<^{CCl_3}_{CH_3}$, une fois, deux fois, ou même trois fois. Parmi ces dérivés, on peut regarder celui de la première substitution ou le bichloro-phosphoreux $Cl_2P.O.CH<^{CCl_3}_{CH_3}$ comme constituant le produit principal. Dans une opération où 35 grammes d'alcool trichloré avaient été mis en réaction, on a retiré environ 25 grammes de cet éther monoalcoolique.

C'est le moment de revenir encore, une dernière fois, sur ce dérivé si important au point de vue qui m'a occupé. J'ai déjà dit que les corps halogènes, chlore et brome, réagissent avec une grande intensité sur cet éther bichloro-phosphoreux. Or cette réaction s'accompagne d'un abondant dégagement de gaz acide halogéné, HCl ou HBr. Elle a pour résultat la formation d'un éther haloïde, $H\overset{|}{\underset{|}{C}}—Cl$ ou $H\overset{|}{\underset{|}{C}}.Br$, mais cet éther ne peut pas être le composé carboné formé selon l'équation

$$Cl_2P.O.CH<^{CCl_3}_{CH_3} + XX = {}^{Cl_2}_{X}>PO + XHC<^{CCl_3}_{CH_3}.$$

Sa formation ne comporte, en effet, aucun dégagement gazeux acide; celui-ci ne peut provenir que de l'éther haloïde lui-même dont il faut admettre, au moment de sa formation, le dédoublement partiel en hydracide HX et en propylène trichloré $CCl_3—CH=CH_2$.

Le fait est que le produit brut de la réaction du chlore ou du brome sur le bichloro-phosphite isopropylique fournit une notable quantité, parfois la moitié d'un produit passant avant 140° et qui se constitue en grande partie de propylène trichloré $CCl_3—CH=CH_2$. Il m'est assez difficile ou plutôt impossible d'indiquer la cause de ce dédoublement. Ces éthers haloïdes, comme l'isopropanol trichloré lui-même, renferment un atome de carbone asymétrique

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} CCl_3 \\ | \\ H.C.X \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

et, à ce titre, peuvent exister sous deux variétés stéréo-isomères. L'une de ces variétés d'éther haloïde $\begin{array}{c} | \\ HC.X \\ | \end{array}$ serait-elle peut-être moins stable que l'autre ou même dénuée de stabilité?

Au cours des diverses opérations qui ont été faites pour obtenir ces éthers haloïdes, chlorhydrique et bromhydrique, on a recueilli une quantité appréciable de propylène trichloré. Les propriétés que l'on a constatées dans ce corps correspondent parfaitement à celles qui ont été reconnues dans le produit direct de la déshydratation de l'isopropanol trichloré par l'anhydride phosphorique [1]).

C'est aussi un liquide incolore, mobile, d'une forte odeur suffocante, insoluble dans l'eau. A 20°, sa densité est égale à 1.369.

Il bout sous la pression ordinaire à 114°—115°. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4.95 dans l'appareil de Hofmann.

Substance	0gr0394
Pression barométrique. . .	754mm
Mercure soulevé	664mm
Tension de la vapeur . . .	90mm
Volume de la vapeur . . .	71cc
Température	100°

La densité calculée est 5.03.

Son indice de réfraction a été trouvé égal à 1.48225, ce qui correspond à 30.32 pour le pouvoir réfringent moléculaire, alors que, selon la formule, ce devrait être 30.557.

---

[1]) Voir Sur l'isopropanol trichloré 1. 1. 1; par Éd. Vitoria S. J. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique [Classe des sciences], 1904, pp. 1105 et suiv.; Ce Recueil t. XXIV, p. 265.]

Digitized by Google

Ce corps se congèle aisément en cristallisant dans un mélange de neige carbonique et d'éther; la masse fond vers —50°--55°.

Dans le but d'obtenir le chlorure d'isopropyle trichloré $ClCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, on a fait agir une fois le penta-chlorure $SbCl_5$ sur le bromure $BrCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ et l'on a recueilli un produit solide cristallin que sa composition et ses propriétés identifient avec le produit direct de l'addition du chlore au propylène trichloré, c'est-à-dire le propane penta-chloré $CCl_3—CHCl—CH_2Cl$.

Ce corps se sublime aisément et fond, en tube capillaire, à 178°. Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans l'acide acétique, a été trouvé égal à 216.2, moyenne de trois déterminations concordantes, alors que la formule $C_3H_3Cl_5$ correspond à 216.5. On y a trouvé enfin 81.53 et 81.43 % de chlore, alors que la formule en demande 81.98 %.

Dans les conditions où ces réactions ont été opérées, l'origine du propylène trichloré $CCl_3—CH = CH_2$ est donc double:

a) Elle se rattache à l'action déshydratante directe de PCl_3 sur l'isopropanol trichloré;

b) Elle dérive pour une part plus considérable de l'action de Cl_2 ou Br_2 sur le bichloro-phosphite $Cl_2P . OCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}$.

2° *Pentachlorure de phosphore* — Je rappellerai à cette occasion l'intéressant mémoire de Wichelhaus concernant l'action de PCl_3, PCl_5 et $OPCl_3$ sur les alcools [1]).

Après les indications déjà données dans le mémoire du P. Vitoria, je ne rapporterai ici que deux essais de réaction faits dans d'autres conditions que celles où il a opéré.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, Supplementband VI, pp. 257 et suiv., année 1868.

Digitized by Google

a) Isopropanol trichloré dissous dans la pétroléine (éb. vers 40°). On a fait tomber peu à peu la solution de l'alcool, 40 grammes, dans la pétroléine sur 52 grammes de pentachlorure La réaction est lente, il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux. Il se forme un produit liquide, huileux, épais, et il reste une quantité considérable de pentachlorure non attaqué. Le fait s'explique. On va voir par l'exposé suivant qu'une seule molécule de PCl_5 a réagi sur trois molécules d'alcool; selon les proportions, 40 grammes d'isopropanol trichloré n'exigent que 17 grammes environ de pentachlorure.

De la pétroléine, on peut retirer, par la distillation, une certaine quantité de propylène trichloré $Cl_3C.CH=CH_2$, bouillant vers 115°.

La molécule du pentachlorure PCl_5 a donc agi comme déshydratant sur l'alcool pour le transformer en son hydrocarbure, elle-même se transformant en $OPCl_3$.

Cet oxy-chlorure, réagissant à son tour sur l'alcool isopropylique trichloré, le transforme en chloro-phosphate bi-isopropylique trichloré

$$OP<\begin{matrix}Cl\\ \left(O.CH<\begin{matrix}CCl_3\\ CH_3\end{matrix}\right)_2.\end{matrix}$$

C'est le produit épais et visqueux signalé plus haut. Sous l'action de l'eau, son chlore se transforme en acide chlorhydrique, du moins le chlore phosphorique du composé $OP<Cl$. On a trouvé ainsi dans ce composé 8.56 % de cette sorte de chlore, alors que, d'après la formule indiquée il en faudrait 8.71.

Cet éther chloro-phosphorique se dissout dans l'éther ordinaire; mais après quelque temps, cette solution laisse se précipiter une poudre grenue qui, abandonnée au-dessus de l'acide sulfurique ou au contact de l'eau, reprend l'aspect primitif du composé, c'est-à-dire constitue une masse épaisse et visqueuse. Je regarde ce composé cristallin comme résul-

Digitized by Google

tant de l'addition de l'éther à l'éther chloro-phosphorique lui-même. Cela étant, et tenant compte en même temps de la solubilité du gaz chlorhydrique dans l'éther, je m'explique ce qui se passe alors que l'on fait réagir l'isopropanol trichloré, dissous dans l'éther, sur le chlorure phosphorique. L'addition successive de la solution éthérée au pentachlorure paraît ne déterminer aucune réaction extérieurement appréciable: on ne constate aucun échauffement et le dégagement de gaz chlorhydrique est insignifiant; mais au bout d'un certain temps, assez long, il se forme au sein du liquide le même précipité grenu que celui dont j'ai relaté plus haut la formation.

Sous l'action de l'eau, et plus rapidement sous l'action de la vapeur d'eau à chaud, l'éther chloro-phosphorique

$$OP < \begin{matrix} Cl \\ \left(OCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2 \end{matrix}$$

se transforme, à la suite de l'élimination de Cl sous forme de HCl et de son remplacement par —OH, en phosphate bi-alcoolique $(HO).PO.\left(OCH < \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2$. Celui-ci constitue dès l'abord une masse fort épaisse qui, à la longue, se prend en un magma cristallin. Chauffé en vase clos avec une solution alcoolique d'éthylate sodique, ce corps abandonne son chlore sous forme de chlorure. On a trouvé ainsi dans ce composé si complexe 54.16 % de chlore, alors que la formule en demande 54.76.

On voit par là que, malgré l'aspect extérieur si peu intéressant des corps qu'elle fournit, la réaction de PCl_5 méritait de n'être pas passée sous silence.

C. — Méthylal isopropylique hexachloré symétrique.

Les dérivés haloïdes bisubstitués de l'alcool isopropylique, tels que la dichlorhydrine, la chloro-bromhydrine glycérique, etc, $(HO)CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}$, $(HO)CH < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Br \end{matrix}$, etc., forment

Digitized by Google

avec l'oxyde de méthylène des méthylals solides, de la formule générale

$$H_2C\begin{cases} O.CH<\begin{matrix}CH_2X\\CH_2X'\end{matrix} \\ O.CH<\begin{matrix}CH_2X\\CH_2X'\end{matrix}\end{cases},$$

remarquables par leur aptitude extraordinaire à former des cristaux bien constitués [1]).

J'avais pensé que l'alcool propylique trichloré $(HO)CH<\begin{matrix}CH_3\\CCl_3\end{matrix}$ déterminerait également un composé du même genre, apte aussi à prendre l'état cristallin. L'expérience n'a confirmé qu'en partie cette prévision; on va voir combien les analogies les mieux établies en apparence démentent parfois les inductions les plus légitimes [2]).

Le poly-oxyméthylène $(H_2C=O)_n$ se combine aisément avec l'isopropanol trichloré en présence de quelques fragments de $ZnCl_2$. On a opéré sur 4 grammes de méthanal polymérisé et 41 grammes d'isopropanol trichloré. Après quelque temps d'une caléfaction légère, la combinaison est réalisée et l'on constate la formation d'une certaine quantité d'eau.

Le produit est distillé sous pression raréfiée; il passe à 203°—205° sous une pression de 70 millimètres.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), 1904, pp. 1161—1171.

[2]) Je fais remarquer à cette occasion que la présence de l'hydrogène, fixé sur le carbone, détermine fréquemment dans les corps l'aptitude à prendre l'état solide. en élevant leur point de fusion, alors que le remplacement de cet élément par Cl ou d'autres éléments ou groupements d'éléments négatifs abaisse celui-ci. J'en citerai un cas fort intéressant. Le méthin-tricarbonate d'éthyle $HC—(CO.OC_2H_5)_3$, éb. 265°, est solide et fond à 29°—30°, alors que son dérivé chloré $ClC—(CO.OC_2H_5)_3$ est liquide à la température ordinaire, quoique bouillant à une température plus élevée d'une dizaine de degrés.

Je me propose de revenir dans une communication spéciale sur ce fait que son apparente étrangeté rend bien remarquable.

Digitized by Google

On y a trouvé 62.91 % de chlore, alors que la formule $H_2C-\left(O.CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2$ en demande 63.10.

Son poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie dans l'acide acétique, a été trouvé égal à 331.6 et 334.5, alors que le poids moléculaire calculé est 339.

Le méthanal isopropylique hexachloré symétrique

$$H_2C\begin{cases}O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\\O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}$$

constitue un liquide incolore, épais et visqueux, fort odorant, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau.

Sa densité à 20° est égale à 1.481. Son indice de réfraction a été trouvé égal à 1.4993, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire 67.25, alors que le calcul conduit à 67.37.

A la température de —80°, il ne s'est pas encore congelé. Il bout sous la pression de 750 millimètres à 290°. C'est le point d'ébullition que lui assigne l'analogie

$$\left.\begin{matrix}(HO)CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix} & \text{Eb. } 128^\circ\\(HO)CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix} & \text{Eb. } 160^\circ\end{matrix}\right\}+32^\circ$$

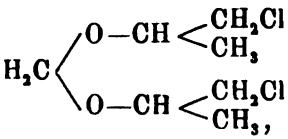
$$H_2C\begin{cases}O-CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\\O-CH<\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\end{cases}\qquad \text{Eb. } 227^\circ-228^\circ$$

$$H_2C\begin{cases}O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\\O-CH<\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}\qquad \text{Eb. } 290^\circ$$

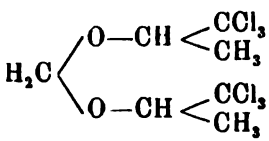
$$227^\circ+2\times32=291^\circ.$$

Digitized by Google

Alors que le méthanal isopropylique bichloré symétrique



poids moléculaire 201, renferme 35.32 % de chlore, le méthanal hexachloré



du même genre, poids moléculaire 339, en renferme 63.10 %.

On voit combien la présence de H fixé sur C est puissante pour déterminer dans les corps l'aptitude à prendre l'état solide.

Ce corps, qui renferme dans sa molécule une quantité de chlore considérable, double de celle que renferme moléculairement l'isopropanol trichloré $(HO)C<^{CH_3}_{CCl_3}$, jouit peut-être de propriétés hypnotiques remarquables.

Les expériences que je viens de rapporter ont été réalisées avec de l'isopropanol trichloré 1. 1. 1 $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$ que les directeurs de la grande fabrique Bayer et Co., d'Elberfeld, MM. Duisberg et Fischer, ont bien voulu mettre à ma disposition. Il m'est agréable de leur exprimer ici tous mes remerciements pour leur libéralité.

Je tiens à constater également que la partie expérimentale de ces recherches est due à mon assistant, M. Auguste de Wael, dont j'ai déjà eu à louer, à diverses reprises, le zèle et l'habileté.

Digitized by Google

Sur quelques composés se rattachant à l'acide caproïque normal [1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

L'étude attentive des séries homologues permettra d'établir sur une base solide, au point de vue objectif, les relations, tant de l'ordre physique que de l'ordre chimique, qui existent entre la composition et les propriétés dans les multiples composés du carbone. Pour atteindre à ce but, cette étude nécessite l'inscription, dans les catalogues de la chimie descriptive, des combinaisons diverses, au point de vue fonctionnel, que l'on doit s'attendre à rencontrer aux divers étages de la série de carburation et, à chacun de ces étages, des isomères nombreux que permet de prévoir la structure intime des hydrocarbures, qui, au point de vue systématique, peuvent en être regardés comme les points de départ. Sous ce rapport, il reste, je ne dirai pas beaucoup, mais énormément à faire dans tous les groupes, à commencer par celui des composés aliphatiques saturés qu'une observation superficielle pourrait faire regarder comme si complet et si riche. Non seulement des lacunes en grand nombre existent dans les séries des composés homologues ou isomères qui le constituent, mais, chose plus regrettable, puisque l'erreur entraîne

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 4, pp. 158—177, 1905.

Digitized by Google

à des conséquences plus fâcheuses encore que la simple ignorance, on constate qu'à des corps nombreux, on a attribué des propriétés qu'il n'est pas possible, au point de vue des analogies les mieux fondées de ne pas regarder comme évidemment éloignées de la rigoureuse exactitude et même absolument fausses. Je tiens à ajouter que ceux-là seuls qui ignorent les difficultés du travail expérimental en chimie, pourraient s'étonner de cet état de choses ou en faire un reproche à la science elle-même et aux observateurs qui sont à son service.

C'est par conséquent faire œuvre utile, au point de vue scientifique, de combler ces lacunes en appelant à l'existence des corps inconnus et de faire disparaître ces erreurs en déterminant, avec précision et exactitude, les notes principales du signalement des espèces chimiques mal ou imparfaitement connues.

Ce sont des considérations de ce genre qui m'engagent à mettre au jour successivement, par fragments détachés, les résultats de travaux divers effectués dans mon laboratoire.

Je commencerai aujourd'hui par faire connaître certaines combinaisons qui se rattachent directement à l'acide aproïque normal $CH_3—(CH_2)_4—CO(OH)$, dont on s'est occupé récemment, à l'occasion d'autres recherches.

La fermentation dite butyrique, des sucres et des hydrates de carbone C_6 en général, constitue une source abondante, non seulement d'acide butyrique normal $C_4H_8O_2$, mais aussi d'acide caproïque $C_6H_{12}O_2$ éb. 204° [1]). On sait que la véritable nature de l'acide en C_6,

[1]) Il est bien remarquable que, dans cette opération, il se forme exclusivement des acides gras $C_nH_{2n}O_2$ à nombre pair d'atomes de carbone, les acides acétique $C_2H_4O_2$, butyrique $C_4H_8O_2$ et caproïque $C_6H_{12}O_6$ normaux. Il ne paraît pas que l'on puisse extraire du mélange acide, produit de cette fermentation, des corps plus riches en carbone que C_6. Ce fait, comme celui de la nature de la chaîne carbonée de ces acides, trouve sa raison d'être et son explication dans la nature même des composés C_6 ou $(C_6)_n$ soumis à l'action du ou des ferments butyriques.

Digitized by Google

qui se forme dans ces conditions, a été déterminée avec précision et certitude dans un travail magistral de M. Lieben, travail déjà ancien puisqu'il remonte à 1877 [1]).

Ayant eu à purifier d'assez notables quantités d'acide butyrique brut, ou presque brut, on a recueilli sans peine, à la suite de quelques distillations, une quantité appréciable d'acide caproïque normal qui a été utilisée sans tarder.

A. — Nitrile caproïque normal $CN—(CH_2)_4- CH_3$ [2]).

On obtient aisément ce composé par la déshydratation de l'amide caproïque $H_3C—(CH_2)_4—CO(NH_2)$ par l'anhydride phosphorique P_2O_5.

23 grammes d'amide [3]), soit $^2/_{10}$ de molécule, ont été mélangés à 35 grammes d'anhydride phosphorique. La réaction s'établit déjà à froid et la masse se liquéfie. Après l'avoir légèrement chauffée pendant quelque temps, on la soumet à la distillation, sous pression raréfiée. Il passe un liquide d'une blancheur et d'une limpidité parfaites. Le rendement de l'opération est d'environ 70 %. Le produit ainsi obtenu est d'une pureté remarquable. On y a trouvé 14.33 et 14.30 % d'azote, alors que la formule en demande 14.43.

Le nitrile caproïque constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur, quelque peu rance toutefois, d'une saveur sucrée et piquante.

Il est insoluble dans l'eau qu'il surnage. Sa densité à 20° est égale à 0.8093.

L'éther, l'alcool, etc., le dissolvent aisément.

---

[1]) Ad. Lieben et G. Janecek, Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXVII, pp. 126 et suiv.

[2]) Voir plus loin, à l'occasion du nitrile en C_7, l'historique de ce corps.

[3]) Provenant de l'action du chlorure brut — de $[H_3C—(C_2H)_4—CO(OH)_3] + PCl_3$ — sur l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Digitized by Google

Son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de Pulfrich, a été trouvé égal à 1.41154; d'où l'on déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 29.77, alors que le calcul correspond à 29.72.

Ce corps bout fixe à 162°—163°, sous la pression de 750 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Ce point d'ébullition est celui que lui assigne l'analogie; les nitriles normaux $CH_3—(CH_2)_n—CN$ en C_4, C_5 et C_6 forment ainsi une série régulière.

$$\begin{array}{rll} CH_3—CH_2—CH_2—CN & \text{Eb. } 118° & \\ CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CN & \text{Eb. } 140° & > 22° \\ CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CN & \text{Eb. } 162° & > 22° \end{array}$$

Le nitrile isocaproïque $(H_3C)_2—CH—CH_2—CH_2—CN$, produit synthétique dérivé de l'alcool amylique, bout à 154°—155°. Il existe ainsi un parallélisme régulier entre les dérivés nitriliques correspondants en C_5 et en C_6

$$\begin{array}{lll} \left.\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array}\right> CH—CH_2—CN & \text{Eb.} & 130° \\ H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CN & — & 140° \end{array} \Big\rangle\ 10°$$

$$\begin{array}{lll} \left.\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array}\right> CH—CH_2—CH_2—CN & \text{Eb.} & 154° \\ H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CN & — & 162°—163° \end{array} \Big\rangle\ 8°—9°$$

B. — Nitro pentane primaire et normal $H_3C—(CH_2)_3—CH_2(NO_2)$.

On sait que les dérivés halo-substitués des acides gras renfermant le composant —XHC—CO(OH) fournissent aisément, en perdant CO_2, les nitro-paraffines immédiatement moins carbonées, alors qu'on distillle la solution de leurs sels avec un azotite alcalin [1]). Ayant dû faire de l'acide

[1]) C'est le procédé de Kolbe pour la préparation du nitro-méthane $HC_3—NO_2$. M. V. Auger en a fait une heureuse application aux dérivés bromés, —CHBr—CO(OH), des acides plus carbonés que C_2. Voir Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXIII, p. 355 (année 1900).

Digitized by Google

α-bromo-caproïque $H_3C—(CH_2)_3—CHBr—CO(OH)$, dans le but d'arriver à l'aldéhyde valérique normale $CH_3—(CH_2)_3—CH = O$ en passant par l'acide oxy- $H_3C—(CH_2)_3—CH(OH)—CO(OH)$, on en a utilisé une partie pour obtenir le nitro-pentane normal et primaire $H_3C—(CH_2)_3—CH_2(NO_2)$, encore inconnu.

300 grammes d'acide caproïque α mono-bromé, saturés au préalable par du carbonate sodique et dissous dans l'eau, ont été distillés avec un léger excès de nitrite de sodium. Une grande partie de l'acide bromé a été transformée en acide oxy-, qui est resté en dissolution à l'état de sel sodique, et l'on a recueilli environ 30 grammes de nitro-pentane $C_5H_{11}—NO_2$, ce qui équivaut à un rendement d'environ 18 %.

On a trouvé dans ce produit, dûment purifié, après dessiccation par $CaCl_2$ et rectification, 11.73 et 11.97 % d'azote, alors que la formule en demande 11.96.

Le nitro-pentane normal et primaire $H_3C—(CH_2)_3—CH_2—(NO_2)$ constitue un beau liquide, mobile et limpide, incolore, stable et ne s'altérant pas dans les conditions ordinaires, d'une odeur rance et d'une saveur sucrée.

Sa densité à 20° est égale à 0.9475. Son indice de réfraction étant 1.4218, son pouvoir réfringent moléculaire trouvé est de 31.37, alors que la formule correspond à 31.79.

Sa densité de vapeur a été déterminée selon la méthode de V. Meyer.

Substance	0gr1096
Volume d'air expulsé.	23cc4
Température	10°
Pression barométrique	748mm.

Ce qui correspond à 3.84, alors que la densité calculée est 4.04.

Ce corps bout, sous la pression de 760 millimètres, à 172°—173°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur; à 88°—90° sous la pression de 64 millimètres.

Digitized by Google

Le pentane mono-nitré dichotomique $(H_3C)_2-CH-CH_2-CH_2(NO_2)$ bout à la température de 164° (Mousset) [1]. On voit qu'entre ces deux corps existe, quant à la volatilité, une parfaite concordance.

La même concordance existe à cet étage entre les dérivés nitrés et leurs isomères, les éthers nitreux, primaires, normaux et dichotomiques, quant à leur volatilité relative.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2(O.NO)$	Eb.	95°—96°	68°
. . . . . $-CH_2(NO_2)$	—	164°	
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(O.NO)$	Eb.	104° [2]	68°
. . . . . $-CH_2(NO_2)$	—	172°	

C. — Dérivés hexyliques normaux et primaires $H_3C-(CH_2)_4-CH_2X$.

M. Bouveault [3]) a fait connaître une méthode avantageuse de transformation — et même de préparation — des acides gras en leurs alcools. Elle consiste dans la réduction vive de leurs éthers $-CO(OC_2H_5)$, etc., ou de leurs amides $-CO(NH_2)$, par le sodium en présence d'alcools libres, tels que C_2H_5-OH, $C_5H_{11}-OH$, etc.

On a mis, dans mon laboratoire, avec grand succès cette méthode en pratique pour obtenir l'alcool hexylique normal et primaire, $H_3C-(CH_2)_4-CH_2-(OH)$.

Dans une première opération, 42 grammes de caproate d'éthyle dissous dans l'alcool éthylique anhydre ont fourni

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), année 1901, p. 625. — Ce Recueil t. XXI, p. 95. C'est le point d'ébullition que M. Brühl avait déjà attribué à ce composé.

[2]) Le nitrite d'amyle normal et primaire a été préparé par un de mes élèves, M. Pexsters. Il sera décrit dans un travail spécial sur l'alcool amylique $H_3C-(CH_2)_3-CH_2(OH)$.

[3]) L. Bouveault et G. Blanc, Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXXI, pp. 666 et suiv. (année 1904).

Digitized by Google

21 grammes d'alcool hexylique bouillant à 155°—156°. Il en aurait fallu recueillir 30 grammes. Le rendement est donc de 70 %. Une deuxième opération, faite sur une plus grande échelle, a donné le même rendement. Une condition essentielle du succès de ces opérations est que l'alcool employé soit complètement anhydre, afin d'éviter, autant que possible, l'empâtement des fragments du sodium [1]).

a) *Chlorure d'hexyle normal et primaire*
$H_3C—(CH_2)_4—CH_2Cl$.

Ce corps est peu connu aujourd'hui. M. Lieben l'a laissé presque complètement de côté dans son beau travail sur l'alcool hexylique primaire et normal, produit de l'hydrogénation de l'aldéhyde $CH_3—(CH_2)_4—CH=O$ [2]).

Pour l'obtenir de la manière la plus économique, on a mélangé l'alcool C_6 avec son volume d'acide HCl aq fumant où il se dissout en partie. Le liquide a été saturé d'acide HCl gazeux, et resaturé à froid après avoir été une première fois chauffé, en vase clos, au bain d'eau. Après une nouvelle caléfaction à 100°, l'éthérification a été regardée comme complète. Le produit formé constituait une couche supérieure surnageante qui, recueillie, a été desséchée par $CaCl_2$ et soumise à la rectification. Le rendement de l'opération approche de l'intégralité.

On a trouvé dans ce produit 29.08 % de chlore; la formule en demande 29.46.

Le chlorure d'hexyle normal et primaire ainsi

---

[1]) L'alcool éthylique destiné à ces réductions, débarrassé déjà autant que possible de toute eau par la chaux vive, a d'abord été soumis à l'action d'une certaine quantité de sodium, et dans cette solution étendue d'éthylate et d'hydroxyde sodiques, on a introduit une certaine quantité d'acétate d'éthyle anhydre. On arrive ainsi à se débarrasser de toute la soude caustique formée et en fin de compte de toute trace d'eau.

[2]) Ad. Lieben et G. Janecek, Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXXVII, p. 126 année 1877.

Digitized by Google

formé $H_3C-(CH_2)_4-CH_2Cl$ constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur éthérée, d'une saveur piquante, insoluble et plus léger que l'eau.

Sa densité à 20° est égale à 0.8720. Son indice de réfraction est 1.42441, d'où l'on déduit, pour le pouvoir réfringent moléculaire, 35.26, alors que la formule correspond à 34.66.

Il bout à 134°—135° sous la pression de 763 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur a été déterminée par la méthode de V. Meyer.

Substance	0gr1014
Volume d'air expulsé.	19,9cc
Température	10°
Pression barométrique	748mm.

Ces données correspondent à 4.20, alors que la densité calculée est 4.14.

b) *Mercaptan hexylique normal et primaire*
$H_3C-(CH_2)_4-CH_2(SH)$.

Il y a dans la série homologue des mercaptans primaires et normaux $CH_3-(CH_2)_n-CH_2(SH)$ une lacune regrettable: les termes en C_5 et en C_6 manquent.

Elle est comblée aujourd'hui [1]). Je ne m'occuperai ici que du mercaptan hexylique.

On a d'abord transformé en iodure le chlorure d'hexyle normal en le chauffant dans un appareil à reflux avec de

---

[1]) Un de mes élèves, M. Pexsters, a préparé le mercaptan pentylique $H_3C-(CH_2)_3-CH_2(SH)$, qui bout à 126°—127°.

Les séries des mercaptans primaire, secondaire, etc., sont intéressantes à étudier, au point de vue de la volatilité, par rapport à celles des alcools correspondants. Je m'occuperai de cet objet dans une communication prochaine. En ce moment, la série des mercaptans primaires et normaux $CH_3-(CH_2)_n-CH_2(SH)$ est complète depuis C_1 jusqu'à C_8 inclus, et celle des mercaptans secondaires et normaux $CH_3-(CH_2)_n-CH(SH)-CH_3$ le sera prochainement depuis C_3, son origine, jusqu'à C_8 inclus également.

Digitized by Google

l'iodure sodique sec en dissolution dans l'alcool méthylique. On a ainsi recueilli 21 grammes d'iodure hexylique C_6H_{13}—I, soit un dixième de molécule. Cet iodure a été introduit dans la solution alcoolique d'une quantité équivalente d'hydrosulfure potassique KSH; on a chauffé pendant quelque temps dans un appareil à reflux. Il s'est fait une abondante précipitation d'iodure potassique. Étendue d'eau, la liqueur laisse séparer une huile surnageante qui constitue l'hydrosulfure hexylique C_6H_{13}—SH. Recueillie et desséchée à l'aide de $CaCl_2$, cette huile a été soumise à la distillation. On recueille, en premier lieu, la portion qui passe de 145° à 152° et qui constitue la majeure partie du liquide. Soumise à une seconde distillation, cette portion a passé presque totalement vers 149° sous la pression de 768 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Le mercaptan hexylique normal et primaire ainsi obtenu CH_3—$(HC_2)_4$—CH_2(SH) constitue un liquide limpide, incolore, d'une odeur fort pénétrante, nauséabonde et désagréable au possible.

Sa densité à 20° est égale à 0.8486. Il est insoluble dans l'eau qu'il surnage. Il bout, sous la pression de 768 millimètres, à 149°—150°.

On y retrouve les propriétés habituelles et caractéristiques de cette classe de composés.

Le grand traité de Beilstein [1]) signale comme mercaptan hexylique normal le produit décrit en 1862 par Pelouze et Cahours [2]) comme bouillant à 145°—148°, résultant de l'action, sur la solution alcoolique de KHS, de l'hexane monochloré $C_6H_{13}Cl$, obtenu directement par le chlore sur l'hexane des pétroles américains. On sait que, dans ces conditions, les corps halogènes déterminent surtout des dérivés secondaires CH_3—$(CH_2)_3$—CHX—CH_3. Il est

---

[1]) T. I, p. 350.

[2]) Comptes rendus, t. LIV, p. 1241.

Digitized by Google

problable que ce mercaptan est le mercaptan secondaire proprement dit $CH_3-(CH_2)_3-CH(SH)-CH_3$, éb. 142°, qui a été fait directement quelques années plus tard, en 1865, par MM. E. Erlenmeyer et J.-A. Wanklyn [1]), à l'aide de l'iodure d'hexyle mannitique $CH_3-(CH_2)_3-CHI-CH_3$ sur le sulfhydrate potassique.

c) *Nitrite d'hexyle, normal et primaire*
$CH_3-(CH_2)_4CH_2(O.NO)$.

Cet éther a été préparé par la méthode de Witt.

L'alcool hexylique ne se dissout pas dans la solution aqueuse du nitrite sodique; on verse dans le liquide, par portions successives, de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de bien agiter. L'éther nitreux formé surnage. Recueillie, cette couche liquide a été desséchée à l'aide du nitrate calcique, puis soumise à la distillation.

Ce nitrite hexylique $H_3C-(HC_2)_4-H_2C.(O.NO)$ constitue un liquide légèrement jaunâtre, mobile.

Sa densité à 20° est égale à 0.8851. Son indice de réfraction est 1.40181, d'où l'on déduit, pour le pouvoir réfringent moléculaire, 35.96, alors que la formule correspond à 35.79.

Ce corps exhale une agréable odeur. Il est insoluble dans l'eau qu'il surnage.

Il bout, sous la pression de 774 millimètres, à 129°—130°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Au contact de l'alcool méthylique, il émet des vapeurs de nitrite de méthyle $H_3C.(O.NO)$, en même temps que l'alcool hexylique est régénéré. C'est la belle réaction signalée par G. Bertoni.

Comme tous les éthers nitreux, ce produit ne se conserve pas bien dans les conditions habituelles; il s'oxyde spontanément et devient acide.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CXXXV, p. 150.

Digitized by Google

d) *Nitro-hexane primaire* $H_3C—(CH_2)_4—CH_2(NO_2)$.

Ce produit résulte de l'action de l'iodure d'hexyle $C_6H_{13}—I$ [1]) normal et primaire sur le nitrite d'argent $AgNO_2$. Ont été mis en réaction 63 grammes d'iodure et 55 grammes de nitrite, ce qui représente un excès d'environ 10 grammes.

Le nitrite pulvérulent est mis en suspension dans de l'éther; on ajoute petit à petit l'iodure, qui détermine après quelque temps une réaction modérée, suffisante toutefois pour maintenir l'éther en ébullition. On filtre et on lave à l'éther le précipité formé. Le liquide restant après l'expulsion de l'éther est soumis à la distillation. Le thermomètre s'élève lentement jusque vers 150°, où il se maintient pendant quelque temps stationnaire; ce qui passe jusque-là, c'est du nitrite d'hexyle, éb. 129°—130°, dont on peut retirer l'alcool hexylique par la méthode de Bertoni, action directe de l'alcool méthylique. Après, le thermomètre s'élève à 190°—198°, où tout passe. Vers 190°, le produit noircit quelque peu. On le soumet à une seconde distillation, et pour l'avoir d'un bel aspect, on le distille sous pression raréfiée; sous la pression de 75 millimètres, il passe à 112°.

L'analyse de ce composé a fourni le résultat suivant: azote trouvé: 10 34 et 10.30 %; la formule correspond à 10 68.

Le nitro-hexane $CH_3—(CH_2)_4—CH_2—(NO_2)$ ainsi obtenu est analogue au nitro-pentane que j'ai décrit plus

---

[1]) Cet iodure hexylique a été fait par la méthode ordinaire: réaction du phosphore rouge pulvérulent en présence de l'iode sur l'alcool hexylique légèrement aqueux. 105 grammes d'alcool hexylique pur ont été mis en réaction en un coup. On y ajoute la quantité nécessaire de Ph rouge, en poudre, puis après, petit à petit, l'iode en leger excès, et l'on chauffe au bain d'eau pendant quelque temps. Par l'addition de l'eau, l'éther formé tombe au fond. On en a recueilli ainsi 105 grammes, ce qui représente un rendement presque intégral. On rectifie le produit sous pression raréfiée.

Digitized by Google

haut. C est un beau liquide, incolore, mobile, faiblement odorant, d'une saveur douceâtre, insoluble dans l'eau et stable dans les conditions ordinaires.

Sa densité à 20° est égale à 0.9488.

Sous la pression de 765 millimètres, il bout à 193°—194°; à 112° sous la pression de 75 millimètres, comme je l'ai déjà dit plus haut.

Ce composé présente la réaction de V. Meyer, caractéristique des dérivés nitrés primaires.

De même que le nitro-pentane, le nitro-hexane se condense avec les aldéhydes aliphatiques; mais la présence des composants $—C_4H_9$ et $—C_5H_{11}$, qui représentent une fraction si considérable du poids de la molécule totale, a notablement affaibli cette propriété dans son intensité; avec le méthanal, l'aldéhyde au maximum, $H_2C = Oaq$, elle nécessite, comme stimulant, la potasse caustique elle-même; son carbonate K_2CO_3 y suffit à peine.

Ce produit n'est pas absolument nouveau: il a déjà été signalé à deux reprises différentes et fait par deux procédés distincts; mais je puis dire qu'il n'a jamais été décrit avec son caractère véritable de volatilité, et c'est pourquoi j'ai cru devoir y revenir.

Un chimiste américain, R.-A. Worstall [1]), prétend l'avoir obtenu par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'hexane normal (éb. 68°5—69°5). Il le décrit comme bouillant à 180°—183°. Un chimiste russe, Konowaloff, s'était occupé précédemment, au cours d'un grand travail sur la Nitration directe des paraffines [2]) sous l'action de l'acide azotique aqueux [3]), d'un produit analogue obtenu à l'aide de ce même hexane normal. Il avait trouvé qu'il bouillait à 175°—177° et avait pour

---

[1]) American Chemical Journal, t. XX, pp. 206 et suiv., année 1898.

[2]) Comptes rendus, t. CXIV, p. 26, année 1892.

[3]) De l'acide azotique d'une densité égale à 1.075, renfermant 13 % d'acide HNO_3.

Digitized by Google

densité, à 20°, 0.9357. Sa transformation en hexylamine secondaire $CH_3—(CH_2)_3—CH(NH_2)—CH_3$, éb. 116°—118°, et en cétone méthyl-butylique $CH_3—CO—(CH_2)_3—CH_3$ lui avait fait regarder ce nitro-hexane comme constituant le dérivé secondaire $H_3C—(CH_2)_3—CH(NO_2)—CH_3$. M. Konowaloff est certainement dans le vrai en ce qui concerne le composé qu'il a examiné. Cela étant, et tenant compte des constatations rapportées par M. Worstall, on est autorisé à admettre que le produit qui résulte de l'action de l'acide azotique fumant est un mélange du dérivé primaire $CH_3—(CH_2)_4—CH_2(NO_2)$ que je viens de décrire et du dérivé secondaire $CH_3—(H_2C)_3—CH(NO_2)—CH_3$.

Plus récemment, en 1900, ce même nitro-hexane primaire a été préparé par M. V. Auger [1]) et décrit comme bouillant à 178°—181° (non corr.) sous la pression ordinaire. M. Auger l'a obtenu par la méthode de Kolbe, dont il a généralisé l'application d'une manière si intéressante, c'est-à-dire par l'action du nitrite sodique sur la solution du sel potassique de l'acide α bromo-oenanthylique $H_3C—(CH_2)_4—CHBr—CO(OH)$. Cette méthode est sûre quant à la nature du dérivé nitré qu'elle fournit, mais parfois peu avantageuse quant à son rendement. Peut-être le produit de M. Auger renfermait-il du nitrite hexylique $C_6H_{13}.(ONO)$, lequel bout à 130°.

Je crois que ce nitro-hexane, primaire et normal, pourrait s'obtenir encore selon le procédé de Bewad [2]) légèrement modifié, par la réaction du bromo nitrométhane $H_2C<^{Br}_{NO_2}$ sur le dérivé magnésien du bromure d'amyle normal $CH_3—(CH_2)_3—CH_2Br$. On sait

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXIII, p. 335 (année 1900).

[2]) Journal für praktische Chemie, t. XLVIII (2), pp. 345 et suiv. (année 1893).

Digitized by Google

que Bewad a fait usage des composés organo-zinciques, composés d'une préparation et d'un maniement moins commodes assurément que ceux des dérivés magnésiens dont la méthode de Grignard fait un si heureux usage.

e) *Nitrile œnanthylique* ou *heptylique normal*
$H_3C—(CH_2)_5—CN$.

Ce nitrile résulte de l'action de l'iodure d'hexyle normal et primaire sur le cyanure de potassium.

42 grammes d'iodure, soit deux dixièmes de molécule, ont été mis en réaction. Le cyanure de potassium, en léger excès, a d'abord été dissous dans un peu d'eau à chaud; l'addition de l'alcool fort en certaine quantité à cette solution concentrée en précipite le cyanure potassique sous forme d'une fine poussière, aisément attaquable. On a ajouté à cette masse liquide l'iodure hexylique et l'on a chauffé pendant environ deux heures dans un appareil à reflux. Le liquide ne s'est pas modifié extérieurement. Après l'expulsion de l'alcool au bain d'eau, on a ajouté à la masse restante de l'eau qui a déterminé la formation d'une couche liquide surnageante. Celle-ci a été recueillie, desséchée par $CaCl_2$ et soumise à la distillation. A l'odeur, on constate qu'il s'est formé dans cette opération une certaine quantité, faible d'ailleurs, d'isonitrile.

On a trouvé dans ce produit 12.54 et 12.51 % d'azote, alors que la formule en demande 12.61.

Le nitrile heptylique ou œnanthylique $H_3C—(CH_2)_5—CN$ ainsi formé est analogue en tous points au nitrile caproïque décrit plus haut. C'est un liquide mobile, parfaitement incolore, exhalant une odeur très forte, agréable, mais d'une saveur hautement désagréable; il est insoluble dans l'eau qu'il surnage. Sa densité à 20° est égale à 0.8153.

Il bout sans décomposition à 183°—184°, sous la pression de 765 millimètres.

Digitized by Google

Son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de Pulfrich, est 1.4195. On en déduit pour le pouvoir réfringent moléculaire 34.36, alors que la théorie correspond à 34.315.

Afin d'en bien constater la nature, on en a transformé une partie en son éther éthylique. Son mélange avec de l'alcool fort en excès a été additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et chauffé pendant environ une demi-heure dans un appareil à reflux. Il s'est fait un précipité de sulfate ammonique; après l'expulsion de l'alcool et l'addition de l'eau, on a recueilli une couche surnageante d'œnanthylate éthylique $CH_3-(CH_2)_5-CO-(OC_2H_5)$, bouillant à 187°—188°, sous la pression de 760 millimètres.

Ce produit, comme le précédent, n'est pas absolument nouveau, mais le signalement qu'on lui attribue m'a paru n'être pas celui d'un produit d'une pureté absolue. J'ai cru utile de le faire par une méthode autre que celle employée auparavant.

Le nitrile heptylique ou œnanthylique $C_6H_{13}—CN$ a été fait pour la première fois en 1877, dans le laboratoire de Gorup-Besanez, à Erlangen, par un de ses élèves, M. Th. Mehlis [1]), qui l'a obtenu en distillant l'acide œnanthylique avec du sulfocyanate de potassium. Il le décrit comme bouillant à 175°—178° dans les conditions ordinaires. Le nitrile valérique normal $CH_3—(CH_2)_3—CN$ bouillant à 140° et le nitrile caproïque $CH_3—(CH_2)_4—CN$ à 162°—163°, ce chiffre m'a paru être évidemment en dessous de la réalité.

Plus tard, à partir de 1888, et surtout en 1890 et en 1891, ce produit, de même que certains de ses homologues inférieurs en carbone, a été retrouvé dans des circonstances extraordinaires quant à sa formation.

Un chimiste finlandais, M. H.-A. Wahlforss, a recueilli, dans l'oxydation de l'huile de ricin par l'acide nitrique,

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, r. CLXXXV, p. 358.

Digitized by Google

4 à 5 % d'une huile neutre bouillant de 140° à 250° et qu'il a reconnue être constituée des nitriles normaux en C_6 éb. 162°—168°, en C_7 éb. 180°—185° et en C_8 éb. 200°—210° [1]).

Ce travail a été refait l'année suivante, en 1891, par MM. C. Hell et C. Kitrosky, à Stuttgart, qui ont constaté dans le même produit la présence en faible quantité des nitriles normaux en C_4 et en C_5 [2]). Cette réaction ne constitue évidemment qu'un mode de formation intéressant, car de 1250 grammes de produit volatil recueillis dans ces conditions, ces auteurs n'ont retiré que 70 grammes de composés neutres de genre nitrilique. Le reste est constitué par des acides gras. L'oxydation de 200 grammes d'œnanthol n'a fourni à MM. Hell et Kitrosky que 2 grammes environ de nitrile, soit 1 %.

Ces travaux intéressants ont, semble-t-il, attiré peu l'attention, et je n'en ai eu connaissance qu'après avoir terminé tout ce qui a rapport aux nitriles caproïque et œnanthylique. Le travail de M. Wahlforss n'est pas signalé dans le traité de Beilstein, ni dans son supplément à l'article des nitriles en C_6 et en C_7. Dans les quelques lignes consacrées au nitrile œnanthylique, on cite MM. Hell et Kitrosky, mais sans aucune indication spéciale se rattachant à la volatilité de ce produit.

La comparaison, au point de vue de la volatilité, des dérivés fonctionnels correspondant aux divers étages de la série de carburation fournit des indications d'un haut intérêt sous divers rapports. Je me propose de faire cette étude dans une communication spéciale, et je me bornerai aujourd'hui à comparer la série des nitriles normaux $CH_3—(CH_2)_n—CN$ à celle des alcools correspondants $CH_3—(CH_2)_n—CH_2 . OH$.

---

[1]) Berichte, t. XXIII; Referate, p. 404, 1890.

[2]) Berichte, t. XXIV, p. 970, 1891.

Digitized by Google

C_1	$H.CN$	Eb.	26°	+ 40°
	$H.CH_2(OH)$	—	66°	
C_2	$H_3C—CN$	Eb.	82°	— 4°
	$H_3C—CH_2(OH)$	—	78°	
C_3	$H_3C—CH_2—CN$	Eb.	98°	— 1°
	$H_3C—CH_2—CH_2(OH)$	—	97°	
C_4	$H_3C—(CH_2)_2—CN$	Eb.	118°	— 2°
	$H_3C—(CH_2)_2—CH_2(OH)$	—	116°	
C_5	$H_3C—(CH_2)_3—CN$	Eb.	140°	— 4°
	$H_3C—(CH_2)_3—CH_2(OH)$	—	136°	
C_6	$H_3C—(CH_2)_4—CN$	Eb.	162°	— 6°
	$H_3C—(CH_2)_4—CH_2(OH)$	—	156°	
C_7	$H_3C—(CH_2)_5—CN$	Eb.	183°	— 8°
	$H_3C—(CH_2)_5—CH_2(OH)$	—	175°	

On aperçoit de suite ce qu'il y a de spécialement extraordinaire, à l'étage C_1, entre l'acide cyanhydrique et l'alcool méthylique.

Je ne terminerai pas cette notice sans reconnaître, pour l'en remercier, la part considérable qui revient dans la partie expérimentale de ce travail à mon assistant, M. Auguste De Wael, dont j'ai déjà eu à louer précédemment le zèle et l'habileté.

Digitized by Google

La décomposition de l'isonitroso-acétophénone sodium,

PAR M. C. H. SLUITER.

Lorsque M. CLAISEN eut trouvé sa méthode de condensation et eut montré que l'hydrogène du CH_2, placé auprès du CO, peut être facilement remplacé, il prépara aussi les isonitrosocétones avec le nitrite d'amyle et une solution de sodium dans l'alcool [1]). Avec MANASSE [2]) il étudia les propriétés de l'isonitroso-acétophénone. Ce corps est un acide assez fort. Par le contact avec un corps chauffé, par une goutte d'acide sulfurique concentré ou par échauffement de la solution le sel de sodium se décompose en benzoate de sodium et en acide prussique:

$$C_6H_5CO(CH:N)ONa = C_6H_5COONa + HCN.$$

Une autre décomposition fut constatée dans l'acide libre. Dans cette réaction se forme aussi le cyanure de benzoyle:

$$C_6H_5 . CO . CHNOH = C_6H_5COCN + H_2O.$$

Quand on ajoute des réactifs déshydratants, comme l'acide sulfurique ou le chlorure d'acétyle, on peut réaliser cette réaction presque quantitativement.

Pour savoir si la décomposition du sel a lieu tout à fait de la manière indiquée, j'ai eu recours à l'étude de la

---

[1]) Ber 20, 656.
[2]) Ber. 20, 2194.

Digitized by Google

vitesse de la réaction. Aussi était-il intéressant d'étudier l'influence de la soude caustique et du milieu sur la décomposition.

Une bonne méthode pour doser la quantité du sel non-décomposé fut trouvée dans l'emploi du colorimètre. Quand on ne continuait pas trop longtemps la décomposition, l'affaiblissement de couleur était proportionnel à la quantité de sel non-décomposé dans la solution. Pour des concentrations de 5 % la couleur ne s'affaiblissait plus après quelques minutes; par contre la solution se troublait, probablement par la polymérisation du HCN trop concentré. Un autre inconvénient de la méthode était l'ionisation incomplète du sel de soude. Son anion est jaune; le corps non ionisé au contraire est rouge. Dans le colorimètre 100 c.c. d'une solution de 1 % étaient équivalents à 47 c.c. d'une solution de 2 %, au lieu de 50 c.c. Au-dessous de 1 % l'ionisation était sensiblement complète comme je l'ai montré aussi par la conductibilité électrique. Avant de comparer les essais avec une solution connue, il fallait alors diluer jusqu'à une concentration de + 1 %. J'ai employé des températures de 50°—70° et la décomposition fut continuée jusqu'à environ 40 %. Chaque fois 100 c.c. du ballon dans le thermostat furent enlevés au moyen d'une pipette et refroidis rapidement pour les mesures colorimétriques. Comme le montre le tableau ci-dessous la réaction est mono-moléculaire. Aussi la concentration n'influençait-elle pas la vitesse.

Température.	Conc. du sel.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.
53.6°	1.0 %	0.00062
»	2.5 %	0.00066
»	5.0 %	0.00059
69.1°	1.0 %	0.0023
69.0°	0.8 %	0.0045
70.0°	1.0 %	0.0048.

L'influence d'électrolytes sur la réaction était très remarquable. D'abord la couleur virait plus vers celle des molé-

Digitized by Google

cules non-ionisées. Alors il fallait diluer la solution jusqu'à la couleur jaune. Ensuite une quantité très petite réduit la vitesse presque jusqu'à la moitié. Ceci fut constaté entre autres pour une solution qui s'était déjà décomposée partiellement avec la vitesse normale et à laquelle j'ajoutai $^1/_2$ mol. de NaOH; le ralentissement de la vitesse fut constaté aussitôt. Quand on ajoute plus de NaOH la vitesse augmente jusqu'à ce qu'elle devienne normale pour 10 mol. de NaOH.

	Milieu.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.
Temp. 60.1°.	$H_2O + {}^1/_{10}$ mol. NaOH	0.0014
	$H_2O +$ 1 mol. NaOH	0.0015
	$H_2O +$ 1 mol. NaCl	0.0015
	$H_2O +$ 10 mol NaOH	0.0022
	H_2O pur	0.0023

Dans un milieu alcoolique les constantes subissaient un changement considérable. La diminution de la vitesse fut moindre pour l'alcool méthylique que pour l'alcool éthylique. Ainsi que pour les électrolytes la couleur vira plus au rouge. Pour les alcools dilués avec de l'eau on trouva une vitesse moyenne:

	Milieu.	Conc. du sel.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.
Temp. 60.1°.	50 % C_2H_5OH	0.5 %	0.0013
	97 % C_2H_5OH	0.5 %	0.0010
	97 % CH_3OH	1.0 %	0.0018
	100 % CH_3OH	1.0 %	0.0017
	H_2O pur	1.0 %	0.0023

Amsterdam, Juin 1905.

Lab. de chimie org. de l'Univ.

Digitized by Google

Notice sur le prétendu isomère du dibenzoylméthane de Wislicenus,

PAR M. C. H. SLUITER.

J. WISLICENUS [1]) a préparé un corps, qu'il supposait être un isomère du dibenzoylméthane. L'année passée M.M. RUHEMANN et WATSON [2]) ont publié un mémoire dans lequel ils prouvent que ce corps n'est pas un isomère mais qu'il contient un groupe C_2H_5 de plus dans la molécule. Sans connaître ce mémoire j'ai étudié aussi ce corps, et j'ai obtenu les mêmes résultats que RUHEMANN et WATSON; cependant j'ai trouvé quelques faits de plus, qui peuvent illustrer le caractère des dibenzoylméthanes, ce qui justifie la publication sommaire des principaux résultats de mes recherches.

Le dibenzoylméthane et son isomère furent préparés par WISLICENUS au moyen de la monobromobenzalacétophénone $C_6H_5 . CO . CH : CBr . C_6H_5$. Pour remplacer l'atome de brome il faut chauffer ce corps avec une solution de sodium dans l'alcool de 96 % ou plus concentré encore. Quand on emploie de l'alcool plus dilué, la monobromobenzalacétophénone reste intacte. Ces faits font présumer déjà que l'atome de brome est remplacé par OC_2H_5 et non par OH. Après avoir purifié le produit de la réaction et l'avoir distillé dans le vide, j'ai obtenu dans une première expérience un isomère du dérivé éthylique connu.

---

[1]) Lieb. Ann. 308, 220.

[2]) Journ. Chem. Soc. 85, 456.

Digitized by Google

Le point de fusion de ma préparation était de 61° au lieu de 77°. Les analyses suivantes montrent sa composition:

I. 0.1825 gr. donnèrent 0.5376 gr. CO_2 et 0.1026 gr. H_2O.
II. 0.2173 gr. „ 0.6400 gr. „ „ 0.1220 gr. „
Trouvé: H 6.3 et 6.25; C 80.3 et 80.7.
Calculé pour $C_{17}H_{16}O_2$: H 6.35; C 80.95.

Tout comme son isomère il ne donne pas de précipité avec l'acétate de cuivre, et il se colore lentement en rouge avec le sesquichlorure de fer. Seulement il n'était pas stable. Déjà après un mois le point de fusion s'était élevé et était devenu peu précis; après quelques mois toute la quantité s'était transformée dans le corps connu qui fond à 77°. Probablement nous avons ici deux stéréoisomères du type suivant.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\,.\,CH \\ \quad\;\; | \\ H_5C_2O\,.\,C\,.\,C_6H_5 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C_6H_5CO\,.\,CH \\ \quad\;\; | \\ H_5C_6\,.\,C\,.\,OC_2H_5 \end{array}$$

J'ai prouvé d'une autre façon que M.M. Ruhemann et Watson la structure de l'oxyéthylbenzalacétophénone du point de fusion de 77°. D'abord les analyses montraient que ce n'était pas un isomère du dibenzoylméthane:

0.1717 gr. Oxyéthylbenzalacétophénone donnèrent 0.5086 gr. CO_2 et 0.0964 gr. H_2O.
0.1964 gr. Dibenzoylméthane donnèrent 0.5765 gr. CO_2 et 0.0956 gr. H_2O.
0.2100 „ „ „ 0.6150 „ „ „ 0.0990 „ „
0.1900 „ „ „ 0.5503 „ „ „ 0.0950 „ „
Trouvé pour l'oxyéthylbenzalacétophénone: H 6.2, C 80.6 et pour le dibenzoylméthane: H 5.3, 5.3 et 5.4; C 80.1, 80.3 et 80.0.
Calculé pour $C_{17}H_{16}O_2$: H 6.35; C 80.95 et pour $C_{15}H_{12}O_2$: H 5.36, C 80.31.

Les déterminations du poids moléculaire montraient de même qu'il y avait un groupe éthyle de plus dans le prétendu isomère:

Oxyéthylbenzalacétophénone.
I. 0.6616 gr. dans 13.9 gr. de benzène abaissèrent le p. d. f. de 0.96°
II. 0.793 „ „ 15.1 „ „ „ „ „ „ „ 1.05°.

$$\left.\begin{array}{l} M\ I = 248 \\ M\ II = 250 \end{array}\right\} \text{Calculé pour } C_{17}H_{16}O_2\text{: M.} = 252.$$

Digitized by Google

Dibenzoylméthane.

I. 0.606 gr. dans 17.3 gr. de benzène abaissèrent le p. d. f. de 0.8°.
II. 0.578 „ „ 12.3 „ „ „ „ „ „ „ 1.05°.

M I = 219 } Calculé pour $C_{15}H_{12}O_2$: M = 224.
M II = 223 }

Les acides transforment le dibenzoylméthane en oxyéthylbenzalacétophénone. La présence d'alcool dans les produits de la réaction fut démontrée par Ruhemann et Watson; qui le transformèrent en chlorure d'éthyle. Quand à moi j'ai distillé un mélange du corps avec l'acide sulfurique dilué, et dans le distillatum j'ai transformé l'alcool éthylique en iodoforme.

J'ai préparé aussi l'oxyméthylbenzalacétophénone. J'ai fait bouillir la monobromobenzalacétophénone avec un solution de sodium dans l'alcool méthylique et après une purification analogue à celle du dérivé éthylique, j'ai obtenu une huile jaune qui bout à 220°—222° sous une pression de 16 m.m. Par refroidissement avec un mélange d'alcool et de dioxyde de carbone solide il se forme des cristaux qui fondent à —11° environ. Les réactions de cette huile étaient analogues à celles du dérivé éthylique, seulement la coloration avec le sesquichlorure de fer se montrait très vite déjà à une basse température. Avec l'acétate de cuivre il ne se formait pas de sel comme pour le dibenzoyl-méthane. Par distillation, avec l'acide sulfurique dilué j'ai obtenu de l'alcool méthylique, que j'ai dosé par la méthode Zeisel. Dans le ballon distillatoire il restait alors du dibenzoylméthane.

Pour constater qu'il se formait réciproquement de l'oxyéthylbenzalacétophénone par introduction d'un groupe éthyle dans le dibenzoylméthane, j'ai chauffé le sel de sodium avec une quantité équivalente d'iodure d'éthyle en solution alcoolique. Après quelques heures le sel blanc a disparu et la réaction de la solution n'est plus alcaline. L'alcool fut distillé au bain-marie, le résidu fut repris dans l'éther, cette solution lavée avec de l'eau pour en éloigner complètement l'iodure de sodium, est distillée ensuite dans

Digitized by Google

le vide. Ainsi l'on obtient une huile jaune, qui bout à 230°—232° à 16 m.m. De la solution méthylalcoolique on peut l'obtenir cristallisée en aiguilles blanches qui fondent à 87°—88°. Ce corps ne donnait pas de coloration avec le sesquichlorure de fer ni à la température ordinaire, ni par échauffement. Les analyses suivantes montrent que c'est un isomère de l'oxyéthylbenzalacétophénone:

I. 0.1286 gr. donnèrent 0.3744 gr. CO_2 et 0.0736 gr. H_2O.
II. 0.1484 „ „ 0.4423 „ „ „ 0.0853 „ „
Trouvé: H 6.2 et 6.4; C 80.6 et 80.8.
Calculé pour $C_{17}H_{16}O_2$: H 6.35; C 80.95.

Cet isomère a été obtenu déjà par M. Auger [1]) suivant la réaction de Friedel et Crafts; ce savant fit agir le chlorure d'éthylmalonyle sur le benzène.

$$H_5C_2 . \begin{array}{l} COCl \\ | \\ CH \\ | \\ COCl \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_6 \\ \\ \\ C_6H_6 \end{array} \xrightarrow[AlCl_3]{avec} H_5C_2 . \begin{array}{l} COC_6H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COC_6H_5 \end{array} + 2\,HCl$$

Donc dans notre synthèse le groupe C_2H_5 s'est uni directement à un atome de carbone et non pas à l'oxygène, comme on le trouve dans l'oxyéthylbenzalacétophénone:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CONa \\ \| \\ CH \\ | \\ CO . C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} J \\ C_2H_5 \end{array} = H_5C_2 . \begin{array}{l} COC_6H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COC_6H_5 \end{array} + NaJ.$$

Amsterdam, Juin 1905.

Lab. org. de l'Univ.

---

[1]) Ann. de Phys. et de Chim. 1891, 6, 348.

Digitized by Google

Le mécanisme d'une transformation intramoléculaire de Beckmann,

PAR *M.* C. H. SLUITER.

Il y a plusieurs années M. BECKMANN a pu constater l'influence sur la transformation d'oximes en amides d'acides, exercée par des acides forts ou des chlorures d'acides.

Beaucoup d'exemples de cette intéressante transformation ont été étudiés, mais aucun d'eux n'a donné quelque certitude sur son mécanisme. Dans la réaction entre la benzophénone-oxime et PCl_5 M. BECKMANN lui-même a obtenu un corps intermédiaire, qui contenait du chlore et qui se décomposait par l'eau en formant de la benzanilide [1]) sans qu'il lui ait été possible de trouver une indication où l'atome de chlore était lié soit à l'azote soit au carbone. La question restait donc à résoudre, l'eau cause-t-elle la véritable transformation en déplaçant immédiatement le chlore par OH; ou bien le chlore s'est-il lié primairement à l'atome de carbone l'action de l'eau n'étant dans ce cas que la substitution du chlore par OH. Finalement il y a encore le déplacement de l'hydrogène du groupe OH lié à l'azote, qui aura lieu rapidement en solution aqueuse.

Les transformations suivantes peuvent donc avoir lieu:

$$\begin{array}{c} RCR' \\ \| \\ NR'' \end{array} \rightrightarrows \begin{array}{c} RCR'' \\ \| \\ NR' \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} RCOH \\ \| \\ NR' \end{array} \rightrightarrows \begin{array}{c} RC:O \\ | \\ NHR'. \end{array}$$

---

[1]) Ber. **19**, 988.

Digitized by Google

Pour le groupe R″ on peut mettre aussi OH lui-même, quand la transformation a lieu sans catalyseur, comme on en connaît déjà trois cas [1]).

Il me semblait possible de résoudre cette question par voie physico-chimique. L'étude de la vitesse de la réaction était indiquée pour savoir laquelle des transformations s'accomplit avec une vitesse mesurable. Comme il était très difficile de trouver une méthode quantitative de dosage pour la réaction entre le PCl_5 et la benzophénone feu M. C. A. Lobry de Bruyn me proposa d'étudier la transformation de l'acétophenone-oxime en acétanilide sous l'influence de l'acide sulfurique concentré:

$$C_6H_5\underset{\underset{HON}{\|}}{C}.CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.CH_3.$$

La solution d'acétophénone-oxime dans le susdit acide, chauffée à 60°—70°, se transforme en acétanilide avec une vitesse convenable. Quand on dilue avec de l'eau, la transformation s'arrête immédiatement. Alors une autre réaction commence, c'est à dire la saponification de l'acétanilide:

$$C_6H_5.NH.CO.CH_3 + H_2O = C_6H_5NH_2 + CH_3COOH.$$

Par le traitement dans un courant de vapeur d'eau l'acide acétique distille et peut être dosé par titrage; on mesure ainsi le progrès de la transformation intramoléculaire, car l'acétophénone oxime ne se décompose pas dans ces circonstances.

Comment peut-on se figurer le mécanisme de la réaction mentionnée? Premièrement on peut interpréter de deux façons ce qui se passe quand l'oxime se dissout dans l'acide sulfurique. Une addition peut avoir lieu comme dans la formation de sels d'oximes, ou une condensation avec formamation d'un acide sulfonique:

---

[1]) Werner et Buss, Ber. 27, 2198.

[2]) Posner, Ber. 30, 1693.

[3]) Auwers et Czerny, Ber. 19, 988.

Digitized by Google

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5C\,.\,CH_3 & & & & & & C_6H_5C\,.\,CH_3 \\ \| & & & & & & \| \\ HON & + & H_2SO_4 & = & H_2O & + & O_4SHN \end{array}$$

L'addition n'est pas problable parce qu'il n'y a pas de raison pour qu'un tel sulfate cause la transformation intramoléculaire, quand d'autres produits d'addition ne le font pas. D'autre part la transformation a bien été constatée dans de tels produits de substitution, comme pour le chlorure de benzophénonoxime.. Aussi l'échauffement considérable en dissolvant l'oxime dans l'acide indique une perte d'eau, car l'addition de HCl par exemple en solution éthérique ne cause presque pas d'élévation de température. Il y a donc lieu de supposer qu'il se forme primairement un acide sulfonique, dans lequel se trouve le groupe HSO_4 lié à l'azote.

On peut attribuer la vitesse mesurée à deux réactions, c'est à dire au changement de place de HSO_4 et de C_6H_5 ou au déplacement de HSO_4 par l'eau qui entre autres est formée en même temps que l'acide sulfonique. Ici l'ordre de la réaction pourrait donner le renseignement, car dans le premier cas la réaction serait monomoléculaire, dans le second bimoléculaire.

J'ai trouvé que pour des concentrations et des températures differentes la réaction s'écoule monomoléculairement; alors c'est l'échange de place des groupes liés à l'azote et au carbone qui a lieu avec une vitesse mesurable. Quand on verse maintenant la solution dans l'eau, l'hydrogène du OH, qui est déjà lachée peut-être par l'ionisation, se combine à l'azote et l'acétanilide est formée. Le mécanisme suivant est alors admissible pour cette réaction:

$$\begin{array}{ccc|ccc|ccc} RCR' & \overset{\text{rapide}}{=\!=} & RCR' & RCR' & \overset{\text{lent}}{\longrightarrow} & RCX & RCX & \overset{\text{rapide}}{=\!=} & RC\,.\,O \\ \| & & \| & \| & & \| & \| & & | \\ NOH + XH & & NX + H_2O & NX & & NR' & NR' + H_2O & & NHR' + \end{array}$$

Digitized by Google

Expériences.

L'acétophénon-oxime fut préparée par mixtion des solutions alcooliques de quantités moléculaires d'acétophénone et d'hydroxylamine. Par cristallisation de la solution dans de l'eau chaude, je l'ai obtenue en feuillettes blanches et brillantes (point de fusion 59°).

Les mesures de la vitesse de transformation eurent lieu de la manière suivante; la solution de $\pm$ 2.5 gr. d'oxime dans 50 c.c. de H_2SO_4 s'échauffa de 50°—60°. Quand immédiatement après on place le flacon dans le thermostat de 60.0° ou de 65.0°, on peut marquer ce point comme le commencement de la réaction. Des essais avec cette première solution montrèrent qu'au plus 1—2 % avaient été transformés, ce qui fut mis en compte dans le calcul des constantes. Après une heure environ 10 cc. de la solution furent prélevés et versés dans 50 c c. d'eau, ce qui arrêta immédiatement la transformation intramoléculaire. Alors on fit bouillir légèrement cette solution au réfrigérant ascendant pendant trois heures pour saponifier l'acétanilide formée. Dans la distillation de l'acide acétique le matras était surmonté d'un appareil en boules, comme on l'applique dans la détermination des acides volatils du beurre; on termina l'opération avant que le thermomètre indiquât 120°, de l'acide sulfurique passant à cette température. On fit couler ensuite 50 c.c. d'eau dans le matras au moyen d'un entonnoir à robinet et l'on distilla de nouveau jusqu' à 120°. Quand beaucoup d'acide acétique s'était formé, cette opération fut repétée encore une fois. Le tube intérieur du réfrigérant était courbé deux fois, de sorte que d'un côté il était attaché directement au dit appareil en boules, et que de l'autre côté il plongeait dans une quantité connue de NaOH; de cette manière l'acide acétique n'avait point de contact avec les bouchons. Ensuite l'excès de NaOH fut titré. Des expériences préliminaires montrèrent, que les

Digitized by Google

erreurs expérimentales ne dépassaient pas 1 %. De l'acétophénone-oxime ajoutée n'influençait pas non plus le titrage.

La table suivante donne un résumé des constantes à concentrations différentes de l'oxime et de l'acide sulfurique.

Conc. Oxime.	Conc. H_2SO_4	Temps.	$K = \frac{1}{T} l \frac{a}{a-x}$.	Temps de ½ transf.
2½ gr. à 100 c.c.	93.6 %	65 0°	0.0019	Aprés 160 minutes.
2½ gr. à 50 c.c.	»	»	0.0019	» 160 »
»	»	60.0°	0.0011	» 275 »
»	94.6 %	»	0.0013	» 232 »
»	»	65.0°	0.0021	» 143 »
»	86,5 %	»	0.0006	» 501 »
»	97.2 %	60.0°	0.004	» 75 »
»	98.2 %	»	0.007	» 43 »

Comme pour toutes les réactions monomoléculaires, la concentration de la substance qui subit la transformation n'influençait pas la vitesse. Le coefficient de la température était assez grand, ± 3 pour un intervalle de 10°. L'influence de la concentration du H_2SO_4 était bien grande. Avec un acide de 99.z % et à 60° presque toute l'oxime était transformée après un quart d'heure.

L'acide ordinaire de 93.6 % ne causait la transformation à demi qu' après 275 min. On pourrait soupçonner qu'on avait affaire ici à l'influence catalytique de SO_3 libre, qui existe dans ces acides sulfuriques concentrés, comme M. A. H. Belzer l'a trouvé [1]) avec des phénols bromés. Mais j'ai prouvé que ce n'est pas le cas ici, une solution de SO_3 dans du chloroforme n'effectuant pas la transformation étudiée.

Amsterdam, Juin 1905.

Lab. org. de l'Univ.

[1]) Thèse, 1904. Amsterdam.

Digitized by Google

Contribution à l'étude des transformations des trithioaldehydes isomères,

PAR M. J. F. SUYVER.

Les phénomènes d'isomérie chez les trithioaldéhydes sont restés longtemps inexpliqués, jusqu'au jour où E. BAUMANN a réussi, par une série de recherches exécutées en collaboration avec quelques-uns de ses élèves [1]), à élucider la question d'une manière très satisfaisante. D'après cette hypothèse que l'on admet en général aujourd'hui, les trithioaldéhydes prennent naissance par condensation de trois molécules de monothioaldéhyde en un anneau à six pièces, composé alternativement de trois atomes C et de trois atomes S. Cela conduit à une formule analogue à celle de la paraldéhyde.

Il existe de la trithioaldéhyde, comme de la paraldéhyde, deux stéréo-isomères possibles, d'après la position des trois groupes alkyl- ou aryl à un même côté ou à deux côtés de l'anneau à six pièces [2]). Il ne peut y avoir plus de deux isomères et il n'a jamais été d'ailleurs possible d'en isoler plus de deux; dans les cas où l'on a cru avoir isolé un 3e isomère, on a toujours reconnu que l'on faisait erreur. C'est ainsi que MARCKWALD décrit la préparation d'une troisième trithioacétaldéhyde qu'il nomme γ. [3]); BAUMANN et FROMM ont démontré plus tard que c'était un

---

[1]) Ber. XXII et t. suivants.

[2]) Ber.. 24, 1419.

[3]) Ber., 19, 1828.

Digitized by Google

simple mélange des isomères α et β [1]). Ces auteurs ont en outre démontré qu'il n'y avait que deux isomères des trithiobenzaldéhydes et pas trois, ainsi qu'on l'admettait en général, et que la 3e combinaison signalée était un polymère plus élevé de la thiobenzaldéhyde [2]).

On connaît par contre beaucoup d'aldéhydes dont la trithiocombinaison n'existe que sous une seule forme; d'après les travaux de Wörner [3]), ces cas se rencontrent chez les aldéhydes aromatiques qui contiennent dans le noyau un groupement négatif, en raison vraisemblablement d'un obstacle stérique; il va de soi que de la formaldéhyde et de l'acétone on ne connaisse qu'une seule trithiocombinaison, car les substituants sont les mêmes.

Déjà les auteurs plus anciens (Klinger, Pinner) [4]) ont signalé que parmi les combinaisons isomères, celle qui a le point de fusion le plus bas est la moins stable et que sous une influence catalytique elle se transforme facilement en la modification à point de fusion plus élevé; ils ont appelé la première combinaison la combinaison α, l'autre la combinaison β. Pour ce qui concerne les trithioaldéhydes on désigne par β la combinaison fondant à la plus haute température et la plus stable, sans qu'il soit établi que ces β combinaisons aient toutes la même structure.

La transformation de la combinaison α en la combinaison β est une transposition atomique intramoléculaire, par laquelle un atome d'hydrogène se laisse remplacer au même atome de carbone par un groupement alkyl ou aryl. On signale que cette transposition ne se fait que dans un sens: $\alpha \rightarrow \beta$ et qu'il faut des catalyseurs pour l'effectuer. C'est ainsi qu'en général on réalise la transposition de la combinaison α en β au moyen d'iode; on emploie aussi comme cataly-

---

[1]) Ber., 24, 1457.
[2]) Ber., 24, 1439.
[3]) Ber., 29, 139.
[4]) Ber., IV, IX et t. suivants.

Digitized by Google

seur l'acide sulfurique, le gaz acide chlorhydrique et l'iodure d'éthyle.

On n'a toutefois pas encore étudié cette transformation d'une manière systématique, et j'ai tenté de remplir cette lacune. Il était en outre intéressant de déterminer si la transformation se fait dans un sens, ou bien si inversément la β combinaison peut complètement ou partiellement se transformer en la combinaison α. J'ai étudié dans ce but surtout les dérivés de l'acétaldéhyde et de la benzaldéhyde.

J'ai remarqué qu'en général les α-trithioaldéhydes aromatiques se transforment plus facilement en leurs isomères β que les aldéhydes aliphatiques. C'est ainsi que les aldéhydes α-trithiobenzoïque et α-trithioanisique subissent déjà la transformation en l'absence de catalyseur. Pour l'α-trithioacétaldéhyde par contre il est indispensable de se servir d'un catalyseur. Chez les trithioaldéhydes aromatiques la transformation est en outre complète, tandis que pour l'aldéhyde trithioacétique, la réaction est subordonnée à un équilibre dont la limite est très voisine de la β combinaison. Dans mes recherches cette limite a varié d'après la nature des catalyseurs employés.

I. α- et β-TRITHIOACÉTALDÉHYDE.

On peut préparer les deux trithioacétaldéhydes d'après la méthode de Klinger modifiée par Baumann, en traitant une solution chlorhydrique d'aldéhyde par l'hydrogène sulfureux gazeux. L'addition de H_2S à l'aldéhyde produit d'abord des oxymercaptans, contenant les groupes OH et SH liés à une ou plusieurs molécules d'aldéhyde. Quand l'hydrogène sulfuré continue à agir, il se produit une condensation; il se forme de l'eau qui diminue la teneur en oxygène, tandis que la quantité de soufre augmente, jusqu'à ce que la combinaison qui en résulte de manière définitive est complètement exempte d'oxygène.

Quand la concentration en acide chlorhydrique est élevée,

Digitized by Google

ces combinaisons intermédiaires se produisent pour un temps très passager et le produit final est la trithioaldéhyde ne contenant presque pas de produits accessoires; si au contraire il n'y a que peu d'acide chlorhydrique présent, on constate que le produit final est constitué par un mélange de trithioaldéhyde et de toute une série de produits intermédiaires de nature mercaptan qui peuvent présenter tous les aspects depuis l'aldéhyde liquide jusqu'à la trithioaldéhyde cristalline. Quand on opère en présence d'acide chlorhydrique on obtient toujours autant de trithioacétaldéhyde α que de β, et d'autant plus de β que la concentration chlorhydrique est plus élevée, et que la température est plus élevée. Pour préparer le produit α, il faut donc employer le moins d'acide possible et opérer à une température aussi basse que possible.

Préparation des deux isomères.

On dissout de l'acétaldéhyde fraichement distillée dans un double volume d'acide chlorhydrique 2 fois normal et on sature ce mélange à basse température (—15°) avec de l'hydrogène sulfuré; la saturation n'est complète qu'après un temps très long. Le produit brut solide, qui se sépare est constitué en grande partie d'α-trithioacétaldéhyde et de produits incomplètement sulfurés, qui donnent encore la réaction des mercaptans de manière plus ou moins prononcée; on y trouve peu de β-trithioacétaldéhyde. Le point de fusion est généralement très bas (25°—50°); pour purifier le produit on le fait cristalliser à plusieurs reprises de l'acétone. Les premières portions qui cristallisent sont constituées par des cristaux à point de fusion toujours plus élevé, jusqu'à ce que par une dizaine de cristallisations successives on obtienne l'α-trithioacétaldéhyde pure fondant à 100°—101°. Le rendement est d'environ 15 % du produit brut.

La préparation du produit β est beaucoup plus facile; en effet ce produit se forme en grande quantité quand on fait passer l'hydrogène sulfuré dans une solution d'aldéhyde

Digitized by Google

dans de l'acide chlorhydrique saturé. La combinaison se sépare presque pure, et il suffit d'une seule cristallisation de l'acétone pour obtenir le point de fusion exact, notamment 125°—126°. Pour préparer de grandes quantités de substance il vaut mieux employer les résidus de la préparation du produit α, contenant ce produit α mêlé à des mercaptans à point de fusion peu élevé. Si l'on dissout ces résidus dans le chlorure d'acétyle dans lequel ils se dissolvent très facilement par une faible élévation de température, les oxymercaptans et l'α combinaison se transforment presque totalement en β composé. Par refroidissement ce dernier cristallise; après filtration, la solution est décomposée par l'eau et la masse cristalline qui se sépare est recristallisée de l'acétone.

Transformation de la trithioacétaldéhyde α et β l'une dans l'autre.

Afin de pouvoir étudier les conditions dans lesquelles l'α combinaison se transforme en la β combinaison, il était nécessaire de fixer une méthode par laquelle je pouvais facilement déterminer la quantité de chacun des deux isomères. J'ai d'abord essayé la séparation au moyen de dissolvants; mais j'ai bien constaté que la solubilité des deux substances était sensiblement la même dans tous les dissolvants, ainsi que le montre le tableau suivant:

100 gr. de dissolvant dissolvent à 25° C.	α	β
Ether	15.58 gr.	13.67 gr.
alcool éthylique	3.86 gr.	3.97 gr.
alcool méthylique	4.04 gr.	3.89 gr.
acétone	20.96 gr.	18.31 gr.
chloroforme	57.59 gr.	51 22 gr.
sulfure de carbone	25.50 gr.	20.75 gr.
Benzène	36.40 gr.	26.98 gr.
Acétate d'éthyle	17.52 gr.	15.48 gr.

Digitized by Google

Dans l'eau les deux isomères sont insolubles. Ces chiffres montrent qu'il est impossible d'effectuer une séparation quantitative d'après ce procédé.

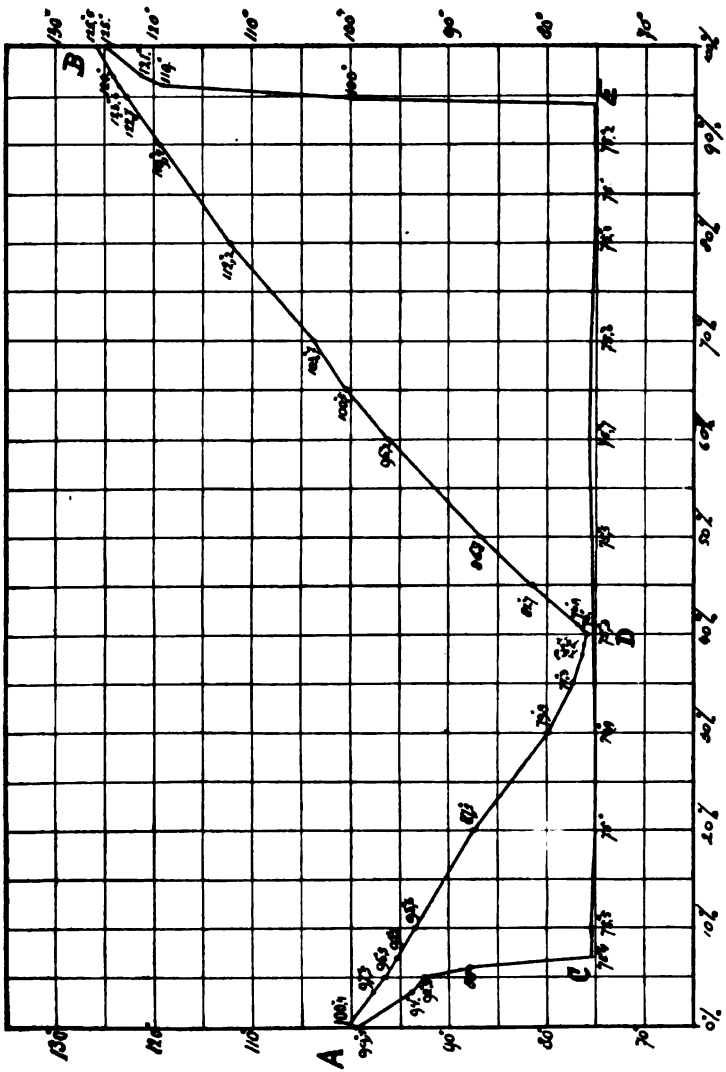
J'ai obtenu de meilleurs résultats en traçant la courbe de fusion pour des mélanges des combinaisons α et β [1]). J'ai déterminé dans ce but les trajectoires de solidification de mélanges des combinaisons α et β en quantités variables. J'ai réuni toutes les valeurs obtenues dans la figure ci-jointe. La ligne supérieure indique les points initiaux de la solidification, la ligne inférieure les points finaux. La figure montre qu'il existe un point eutectique pour un mélange de 60 % d'α et de 40 % de β combinaison; ce mélange fond comme une substance pure dans les limites d'un seul degré de température, à 76°—75°.3. De plus il ne sépare pas de substances pures par solidification, mais bien dans un certain rapport des mélanges à l'état solide; en effet pour tous les mélanges il n'existe pas de température eutectique pour tous les mélanges, comme point final de la solidification. Des mélanges contenant au plus 7 % du produit β et 6 % du produit α, présentent d'autres températures finales de solidification et d'autant plus élevées que le mélange se rapproche plus de la substance pure. Ces points finaux forment ensemble les lignes A C et B E. La direction de ces lignes et surtout la place des points C et E ne peuvent toutefois pas être déterminées d'une manière précise; pour cela il n'était pas nécessaire de déterminer les points finaux de la solidification avec la précision suffisante.

L'examen de la figure montre que la détermination quantitative des deux isomères par la détermination de la trajectoire de solidification peut être faite avec une précision relativement grande: chaque différence de degré pour le point initial de la solidification correspond

[1]) Cette méthode a été recemment et à plusieurs reprises employée par M. Holleman pour le dosage des isomères dans les produits de nitrification.

Digitized by Google

à une différence centésimale de 1 à 1.5 %. Mais comme les différences de lecture comportent au maximum 0°.5, la détermination quantitative est exacte à $^3/_4$ %, ce qui peut



être considéré comme très satisfaisant pour des substances si difficiles à séparer. Il va de soi qu'il est toujours suffisant de déterminer seulement le point initial de solidification

Digitized by Google

des mélanges, parce qu'ainsi la composition de ces mélanges est suffisamment établie. Si le point initial de solidification se trouve en dessous de 100°.4, point de fusion de la combination α, il peut appartenir à deux mélanges différents; dans ce cas il est suffisant d'ajouter un peu de l'une des deux subtances pures et de répéter la détermination du point de solidification. D'après que le point de solidification est plus élevé ou plus bas que le premier point trouvé, on peut déterminer la composition du mélange [1]).

A. Transformation a l'état de fusion.

I. *Sans catalyseur.*

En chauffant l'α-trithioacétaldéhyde sans addition de catalyseur il n'y a pas de transformation de l'isomère α en isomère β. Il était toutefois nécessaire de constater le fait avec certitude; il va de soi que la détermination des points initiaux de solidification dans le cas de tranformation ne pourrait rien indiquer au sujet de la composition quantitative des mélanges des deux isomères. L'α-trithioacétaldéhyde a été maintenue pendant quelque temps à une température peu supérieure à son point de fusion, à $\pm$ 106° dans un bain de saumure, et j'ai déterminé ensuite le point initial de solidification; j'ai constaté que ce point restait constant, même après 24 heures. Des mélanges des isomères α et β n'ont pas changé non plus; le mélange eutectique notamment, de 60 % d'α et de 40 % de β combinaison présentait encore, après avoir été chauffé pendant 30 heures à 102°, le point initial constant de solidification de 76°. En chauffant à des températures plus élevées, je n'ai pas non plus pu observer de transformation. Le produit α pur est resté inaltéré, après avoir été chauffé pendant 24 heures à 140°; ce n'est qu'en chauffant au dessus de 180° que j'ai pu observer quelque différence, mais cette différence provenait simplement d'une faible

---

[1]) Artifice employé la première fois par Salkowski, Ber., 18, 321.

Digitized by Google

décomposition avec production d'une coloration jaune. En chauffant dans des dissolvants, notamment à 81° dans le benzène, à 111° dans le toluène je n'ai pu observer de transformation.

II. *Avec des catalyseurs.*

1°. Action de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique produit une transformation rapide de l'α-trithioacétaldéhyde en β; si l'on fait passer du gaz chlorhydrique dans l'α-combinaison à l'état fondu, à $\pm$ 106°, au bain de saumure, la transformation est déjà tellement accentuée au bout d'environ 20 minutes que la substance d'abord liquide devient bientôt solide; il y a donc environ déjà 70 % de substance transformée. La transformation est réversible, car en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans la combinaison β à l'état fondu on constate que cette dernière se transforme partiellement en produit α. Afin de déterminer la position de l'équilibre j'ai fait passer par 1 gr. de chacun des deux isomères pendant une heure du gaz chlorhydrique, l'isomère α étant maintenu à $\pm$ 106° au bain de saumure, l'isomère β à $\pm$ 126° au bain d'acide sulfurique. Le point initial de solidification était devenu, après dissolution dans le chloroforme, traitement par l'eau pour éliminer tout l'acide chlorhydrique et évaporation du chloroforme:

en partant de l'isomère α: 118°.2, correspondant à 88 %,
» » β: 118°.8, » à 11 %,

de produit transformé. Il se produit donc un équilibre quand le mélange contient environ 89 % d'isomère β. Si les résultats ne sont pas toujours parfaitement concordants, il faut l'attribuer à ce que les déterminations n'ont pas été faites à la même température; il est impossible de chauffer la combinaison α à 126° car il se produit par l'action de l'acide chlorhydrique à cette température une forte décomposition.

Digitized by Google

2°. Action de l'iode.

En chauffant les trithioacétaldéhydes avec de l'iode, on observe que l'isomère α de même que le β se transforment tous deux. L'isomère α se transforme toutefois plus rapidement que le β. J'ai chauffé 1 gr. de substance avec environ 0.03 gr. d'iode dans un tube scellé à $\pm$ 106°; après 15 minutes j'ai constaté que le produit devient solide, ce qui montre que la transformation a atteint déjà environ 70 %. Après avoir maintenu pendant une heure à 106° j'ai éliminé l'iode, après quoi j'ai constaté que le point initial de solidification était de 123°.6; il y avait donc 96 % de produit α transformé en produit β.

En chauffant la trithioaldéhyde β avec l'iode à raison de 0.03 gr. d'iode par gr. de substance à $\pm$ 126°, il se produit inversément une transformation de l'isomère β en l'isomère α. Après une heure de réaction, le point initial de solidification est 123°; il existe donc ici aussi un état d'équilibre nettement établi, de nouveau à raison de ce fait, que les deux réactions ne se passent pas à la même température; en effet il est ici, comme dans le cas de l'action de l'acide chlorhydrique, impossible d'opérer avec l'isomère α à $\pm$ 126°, car déjà une très faible quantité d'iode à cette température produit une décomposition. On peut toutefois arriver à la conclusion qu'il se produit un équilibre pour un mélange contenant $\pm$ 96 % d'isomère β.

L'iode produit la transformation même lorsqu'il est en très faible quantité; c'est ainsi qu'un gr. d'isomère α est transformé à $\pm$ 106° par un 0.001 gr. d'iode, après une heure à raison de 37 %, le point initial de solidification étant de 76°.5, et après 12 heures à raison de 47 % le point initial de solidification étant de 83°.9.

Si l'on chauffe avec cette quantité d'iode à une température plus élevée, la transformation est plus profonde, après 1 heure à 125° de 84 % pour un point initial de solidifi-

Digitized by Google

cation de 115°; mais la décomposition du produit est alors plus forte.

3°. Action du chlorure de zinc.

Le chlorure de zinc exerce une action intense sur la transformation de la trithioacétaldéhyde α en aldéhyde β; déjà de minimes quantités suffisent pour produire une transformation notable. Des quantités plus importantes provoquent une forte décomposition. Ici aussi se produit une réaction à équilibre; pour déterminer les conditions de cet équilibre, j'ai fait un essai avec 1 gr. de chacun des deux isomères que j'ai traité par 0.003 gr. de chlorure de zinc. Après 3 heures de réaction, à $\pm$ 106° pour l'isomère α, et à $\pm$ 126° pour l'isomère β, en tubes scellés, j'ai observé que le produit résultant de l'isomère α présentait un point initial de solidification de 124°.6, et le produit résultant de l'isomère β, de 124°.7, ce qui correspond à un équilibre très net pour 98 % d'isomère β. Je n'ai remarqué aucune trace de décomposition pour cette petite quantité de catalyseur.

B. Transformation a l'état solide.

1°. Action de l'iode.

A la température ordinaire l'α-composé est lentement transformé en son isomère β sous l'action de l'iode. J'ai fait agir sur 3 gr. d'α-trithioacétaldéhyde 0.03 gr. d'iode et j'ai fait fondre le tout pour rendre le mélange homogène. J'ai refroidi ensuite en plongeant le tube dans l'eau froide et ai divisé la masse en trois parties: dans la première j'ai éliminé au moyen d'hyposulfite l'iode présent et j'ai constaté que le point initial de solidification était 93°.4, correspondant à une transformation de 10 %; la 2e et 3e portion furent abondonnées, l'une à la lumière, l'autre à l'obscurité, pendant quatre mois. Après ce temps, le point initial de solidification était respectivement de 121°.3 et de 116°.4 correspondant à des quantités transformées de 93 et 85 %.

Digitized by Google

La transformation est donc à la lumière un peu plus rapide qu'à l'obscurité.

2°. Action de l'acide chlorhydrique.

Les deux trithioacétaldéhydes sont toutes deux insolubles dans l'eau. J'ai cependant remarqué que l'isomère α, en contact avec l'acide chlorhydrique ou avec de l'acide sulfurique aqueux, dans lesquels il semble aussi insoluble que dans l'eau, subit une transformation en l'isomère β.

J'ai fait les essais suivants: 1 gr. de la combinaison α ou β est pulverisé, et traité par 30 c.c. d'acide chlorhydrique concentré de densité 1.19 dans une fiole bien bouchée maintenue à la température de 35° C. A la fin de la réaction j'ai étendu avec de l'eau et extrait au moyen de chloroforme le produit obtenu. Après évaporation du chloroforme j'ai déterminé le point initial de solidification, et trouvé les chiffres suivants:

Temps.	Point initial de solidification en partant de l'isomère.		Quantités transformées.	
	α	β	α	β
2 jours	122°	125°.5	94 %	0
9 jours	124°.2	125°.5	97 %	0
11 jours	124°.3	—	97 %	—

Il résulte de ce tableau que l'isomère β n'est pas transformé, tandis que l'isomère α se transforme en l'isomère β d'une manière très intense.

3°. Action de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique concentré décompose les deux trithioacétaldéhydes; les deux isomères s'y dissolvent très facilement sans dégagement de chaleur et sans coloration; petit à petit cependant la solution devient trouble, et le liquide prend une teinte jaune ou brune. En diluant avec de l'eau, il ne sépare qu'une masse sirupeuse que l'on ne peut faire

Digitized by Google

cristalliser. A mesure que la concentration de l'acide diminue, la solubilité diminue aussi. A la température ordinaire les isomères se dissolvent encore dans de l'acide à 80 %, et la décomposition se produit aussi longtemps que peut se faire la dissolution. C'est ainsi qu'à 40° l'acide sulfurique à 75 % peut encore dissoudre les deux isomères et provoque en même temps la décomposition. Il faut admettre que l'isomère α est d'abord transformé en isomère β lequel subit alors la décomposition par l'acide sulfurique; cela résulte du fait que l'acide sulfurique d'une concentration inférieure à 80 % transforme à la température ordinaire l'isomère α en isomère β.

Le tableau suivant résume l'action de l'acide sulfurique:

Temps.	Concentration de l'acide sulfurique.			
	85 %	80 %	78 %	75 %
5 minutes	76°.9	90°.6	95°.7	—
24 heures	décomposé	—	110°.2	—
40 heures	décomposé	113°.4	113°.3	—
6 jours	décomposé	—	—	113° (81 % de produit transformé.)

Afin de déterminer jusqu'à quel point la transformation de l'isomère α en isomère β est réalisable, j'ai pulverisé une quantité déterminée du produit α avec de l'acide sulfurique à 80 % et puis abandonné le mélange à la réaction. Après un certain temps j'ai extrait le produit avec du chloroforme et déterminé le point initial de solidification. Puis j'ai retraité la substance avec de nouvel acide et fait à nouveau l'extraction et l'examen de la solidification. J'ai trouvé:

après 8 jours un point initial de solidification de 122°.6
après 9 jours » » de 122°.8.

Un essai semblable pratiqué à une température plus élevée notamment à 40° avec de l'acide sulfurique de 75 % a donné après 18 heures un point initial de solidification de 124°.3; c'est le chiffre le plus élevé que j'ai pu obtenir.

Digitized by Google

L'isomère β n'est pas attaqué par l'acide sulfurique; dans de l'acide à 75 % par exemple, j'ai trouvé qu'après 6 jours de réaction le point initial de solidification était resté invariable à 125°.5; il en était de même au bout de 24 heures avec de l'acide à 80 %. C'est absolument l'analogue de ce qui se passe avec l'acide chlorhydrique aqueux; là aussi il n'y a pas de transformation de l'isomère β, et la transformation de l'isomère α atteint jusque 95 %, avec un point initial de solidification de 124°.3 dans les deux cas.

Pour expliquer ces résultats on peut émettre deux hypothèses. On peut admettre d'abord que l'isomère α peut être complètement transformé en l'isomère β; on peut ajouter que les dernières traces de l'isomère α sont soustraites mécaniquement à l'action ultérieure de l'acide, par le fait qu'elles sont entourées par les cristaux beaucoup plus volumineux de l'isomère β. On peut aussi admettre, en se basant sur la figure qui représente les points de solidification, avec le plus de vraisemblance, qu'ici le stade final de la transformation n'est pas la combinaison β pure, mais un mélange de corps α et β. La composition exacte est de détermination aussi peu certaine qu'il est possible d'établir la position exacte du point E dans la construction de la ligne de fusion. Quant à la stabilité de l'isomère β, on peut admettre un retard de la réaction en raison de l'excessive insolubilité de cet isomère β par rapport à l'insolubilité de l'isomère α.

C. Transformation en solution.

I. *Action du dissolvant jouant en même temps le rôle de catalyseur.*

1° Action du chlorure d'acétyle.

Les deux trithioacétaldéhydes se dissolvent facilement dans le chlorure d'acétyle; afin de pouvoir suivre la transformation de l'isomère α en isomère β j'ai chaque fois dissous 1 gr. de substance dans 5 c.c. de chlorure d'acétyle

Digitized by Google

et j'ai abandonné à température ordinaire [1]) pendant quelque temps. J'ai retiré la substance en versant le tout dans l'eau et en extrayant au moyen de chloroforme. Après évaporation du dissolvant j'ai déterminé le point initial de solidification.

Dans deux essais j'ai obtenu les résultats suivants:

Temps.	Point initial de solidification en partant de	
	α	β
24 heures	121°	122°.3
48 heures	121°.7	121°.5

L'action du chlorure d'acétyle conduit donc à ± 15° à un équilibre pour 93 % d'isomère β.

2°. Action de l'iodure d'éthyle.

Marckwald signale que ce catalyseur convient pour la transformation des isomères α en isomères β [2]). La réaction est réversible comme l'indiquent les chiffres suivants obtenus dans l'action de 1 gr. de substance et de 5 c.c. d'iodure d'éthyle, à 40°.

Temps.	Point initial de solidification en partant de		Limite.
	α	β	
7 jours.	120°.3	120°.4	91 % β.

Dans les deux réactions il s'est produit un peu d'iode libre que l'on a éliminé au moyen d'hyposulfite. Après évaporation de l'iodure d'éthyle dans le vide, j'ai déterminé le point initial de solidification du résidu, lequel était dans les deux cas exempt d'iode.

---

[1]) A des températures plus élevées, le chlorure d'acétyle agit sur la trithioaldéhyde, en produisant des substances résineuses.

[2]) Ber., **20**, 2817.

Digitized by Google

II. *Action de catalyseurs ajoutés au dissolvant.*

1°. Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

J'ai fait quelques essais à 35°; en partant de 1 gr. de l'isomère α ou de l'isomère β, dissous dans 30 c.c. d'alcool absolu saturé par l'acide chlorhydrique. J'ai obtenu après 48 heures un point initial de solidification de 118°.6 en partant de l'isomère α et de 119° en partant de β, ce qui est la limite pour 89 % de produit β.

J'ai interrompu la réaction en versant le tout dans l'eau et en extrayant au moyen de chloroforme les cristaux qui se séparent. La présence de l'eau, en contradiction ici avec ce qui passe pour beaucoup d'autres transpositions atomiques intramoléculaires, n'a que peu d'influence. C'est ainsi que j'ai trouvé pour l'action d'une solution saturée d'acide chlorhydrique dans l'alcool à 96 %, après 48 heures à 35° les points initiaux suivants de solidification:

113°.8 en partant de l'isomère α, soit une transformation de 82 %
119°.5 » » β, » » » de 10 %.

La réaction n'est donc que faiblement rétardée par l'eau.

2°. Action du mélange de Beckmann.

J'ai fait les mêmes essais qu'avec l'alcool chlorhydrique: 1 gr. de chacun des deux isomères a été dissous dans 15 c.c. de mélange de Beckmann et abandonné ainsi quelque temps à 35°. J'ai alors traité par l'eau et extrait par le chloroforme. Les résultats sont les suivants:

Temps.	Point initial de solidification en partant de		Limite.
	α	β	
4 jours	119°.8	120°.8	92 % β.
6 jours	120°.1	120°.7	

Digitized by Google

L'agent catalyseur du mélange de Beckmann est l'acide chlorhydrique, certainement aussi le chlorure d'acétyle. L'acide acétique glacial et l'anhydride acétique n'ont que peu ou pas d'influence sur la transformation.

3°. Action de l'anhydride sulfurique en solution chloroformique.

La solution de l'anhydride sulfurique dans le chloroforme obtenue en agitant du chloroforme anhydre avec de l'acide sulfurique fumant, et en séparant les deux couches de liquide, est un excellent catalyseur.

J'ai fait avec cette solution deux séries d'expériences; j'ai dissous respectivement 1 gr. de combinaison α ou β dans 5 c.c. de solution de l'anhydride sulfurique contenant une fois 0.0052, une autre fois 0.0105 gr. d'anhydride. Après des intervalles déterminés j'ai interrompu la réaction en secouant la solution avec de l'eau. La solution chloroformique a ensuite été filtrée et le point initial de solidification déterminé après évaporation du dissolvant.

J'ai obtenu les chiffres suivants:

Temps.	Point initial de solidification en partant de			
	série A = 0 0052 gr. SO_3.		série B = 0.0105 gr. SO_3.	
	α	β	α	β
5 minutes	—	—	93°.9	—
10 »	90°.4	—	—	—
15 »	—	—	120°.6	121°.0
30 »	86°.9	—	121°.0	120°.7
2 heures	81°.2	—	120°.2	120°.2
4 »	—	—	—	119°.8
18 »	103°.8	121°.4	—	—
24 »	—	—	—	—
3 jours	116°.7	121°.0	—	—
4 »	120°.6	120°.8	—	—

Dans les deux cas on arrive donc au même équilibre, notamment environ 90 % d'isomère β. La vitesse avec

Digitized by Google

laquelle ce stade est atteint, est très variable. Les valeurs trouvées pour la série B montrent que la réaction est très rapide, qu'elle est effectuée entre 15 et 30 minutes. Quand l'action se prolonge le produit se décompose, ce que montrent fort nettement les chiffres obtenus. Dans la série A je n'ai observé aucune décomposition; à l'appui de cette affirmation je puis encore citer les chiffres suivants, obtenus dans l'action de 0.005 gr. d'anhydride sulfurique pendant 12 jours. J'ai obtenu ainsi 120.4 comme point initial de solidification en partant de l'isomère α, et 120°.6 pour l'isomère β.

4°. Action du chlorure de sulfonyle en solution chloroformique.

Ce catalyseur m'a donné un résultat analogue à celui que j'ai obtenu avec de l'anhydride sulfurique. Je n'ai fait que quelques essais afin d'établir la place de l'état d'équilibre entre l'isomère α et l'isomère β. Un gr. de chacun des deux isomères a été dissous dans 5 c.c. de chloroforme sec auxquels j'avais ajouté 3 gouttes de chlorure de sulfonyle. J'ai obtenu ainsi, à température ordinaire, une transformation rapide jusqu'à un équilibre de 90 % d'isomère β:

point initial de solidification en partant de $\alpha = 119°.1$,
» » » » $\beta = 119°.4$.

5°. Action de l'iode en solution.

La transformation produite par l'iode en solution est si faible que les résultats obtenus ne méritent pas d'être signalés. J'ai toutefois eu l'occasion de constater à maintes reprises, l'action importante du dissolvant. Pour les détails de ces essais je renvoie le lecteur à ma thèse de doctorat.

Aperçu des résultats.

J'ai obtenu les résultats suivants au cours des diverses transformations que j'ai étudiées:

Digitized by Google

a) A l'état fondu, pour l'isomère α à $\pm$ 106°, pour l'isomère β à $\pm$ 126°.

Catalyseur.	Point initial de solidification.	Limite.
1° Acide chlorhydrique gazeux.	En partant de α : 118°.2 " β : 118°.8	89 % β.
2°. Iode.	" α : 123°.6 " β : 123°.0	96 % β.
3°. Chlorure de zinc.	" α : 124°.6 " β : 124°.7	98 % β.

b) A l'état solide.

1°. Acide chlorhydrique de densité 1.19.	En partant de α : 124°.3 " β : 125°.5	97 % rien.
2°. Acide sulfurique dilué.	" α : 124°.3 " β : 125°.5	97 % rien.

c) En dissolution.

I. *Le dissolvant servant de catalyseur.*

1°. Chlorure d'acétyle à $\pm$ 15°.	En partant de α : 121°.7 " β : 121°.5	93 % β.
2°. Iodure d'éthyle à 40°.	" α : 120°.3 " β : 120°.4	91 % β.

II. *Le catalyseur étant ajouté au dissolvant.*

1°. Alcool absolu chlorhydrique à 35°.	En partant de α : 118° 6 " β : 119°.0	89 % β.
2°. Mélange de Beckmann à 35°.	" α : 120°.1 " β : 120°.7	92 % β.
3°. Anhydride sulfurique dans le chloroforme à $\pm$ 15°.	" α : 120°.6 " β : 120°.8	92 % β.
4°. Chlorure de sulfonyle dans le chloroforme à $\pm$ 15°.	" α : 119°.1 " β : 119°.4	90 % β.

La transformation de la trithioacétaldéhyde α en β est évidemment une réaction à équilibre; si dans le groupe *b* je n'ai pu observer de transformation de l'isomère β, cela

Digitized by Google

est dû, ainsi que je l'ai expliqué plus haut, à un retard de la réaction.

Je dois aussi faire observer que les limites obtenues ne sont pas constantes. Dans les réactions avec le chlorure d'acétyle, l'alcool chlorhydrique et le mélange de Beckmann, j'ai précipité rapidement le tout avec de l'eau; la teneur du précipité en isomère α et en isomère β n'a pu être ainsi influencée et la détermination du point initial de solidification rend donc un compte exact de l'état de l'équilibre des substances en solution. Cet état d'équilibre varie avec le dissolvant, ainsi qu'on l'a observé pour la plupart des autres isomères.

L'équilibre ne doit donc pas être le même lorsqu'il se produit sous l'action de catalyseurs sur les trithioaldéhydes à l'état fondu. On pouvait cependant s'attendre, par l'action de l'iode, du chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique gazeux sur ces substances à l'état fondu, à obtenir le même équilibre, puisque un catalyseur par définition n'a aucune action sur la position de l'équilibre, mais seulement sur la vitesse avec laquelle cet équilibre est atteint. Dans mes expériences je trouve cependant des limites différentes qui ne diffèrent pas moins de 9 %. On retrouve la même chose dans l'action de l'anhydride sulfurique et du chlorure de sulfonyle, qui dans le même dissolvant, le chloroforme, conduisent à des limites variables.

Ce résultat était certainement trop étrange pour l'accepter tout simplement; j'avais lieu de supposer que la conclusion tirée des expériences était faussée par la formation de produits de décomposition dans les diverses transformations. Il était donc important de les rechercher dans les produits de la réaction. Dans certaines réactions j'ai pu démontrer l'existence de petites quantités d'impuretés; c'est ainsi que dans l'action de l'iode il se produit toujours une faible coloration, de même que dans l'emploi de gaz chlorhydrique comme catalyseur. Dans l'action de ces deux catalyseurs la limite trouvée est aussi la moins accentuée. Mais la

Digitized by Google

différence entre ces limites, soit 7 % est trop élevée pour pouvoir admettre ici la seule influence de la faible quantité présente d'impuretés. Cependant on peut encore admettre qu'il existe un équilibre, probablement vers 98 % comme celui que l'on obtient avec le chlorure de zinc; le mélange présente alors, à la suite de la présence des produits de décomposition, un point de solidification plus bas que celui qui correspond à la composition exacte du mélange.

Ce raisonnement n'est absolument pas applicable pour les résultats que j'ai obtenus dans l'action de l'anhydride sulfurique et le chlorure de sulfonyle; ici il ne peut être question d'impuretés et les limites sont très nettement établies. Il est aussi à remarquer que par l'action de l'anhydride sulfurique et du chloroforme, même après 12 jours de réaction j'ai observé la même limite Je crois pouvoir en conclure qu'ici aussi on peut atteindre en réalité des limites variables d'après les catalyseurs employés.

II. α- et β-TRITHIOBENZALDÉHYDE.

Comme je l'ai indiqué plus haut il existe deux isomères trithioniques de l'aldéhyde benzoïque. On a autrefois supposé que la substance que Baumann a démontré être une thiobenzaldéhyde fortement polymerisée, et formée de 10 à 12 molécules était un troisième isomère. Cette substance se produit lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré au travers d'une solution alcoolique de benzaldéhyde. Cette réaction n'engendre pas de trithioaldéhydes qui se forment seulement en présence d'un agent de condensation, dont le mieux approprié semble bien être l'acide chlorhydrique.

Quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré par une solution chlorhydrique de benzaldéhyde il se produit un mélange de trithiobenzaldéhyde α et β, et d'autant plus de β que la concentration de l'acide chlorhydrique est plus grande et que la température est plus élevée. Si la teneur

Digitized by Google

en acide chlorhydrique est faible, il se produit en dehors des deux trithio-isomères une quantité plus ou moins grande de la thiobenzaldéhyde polymérisée.

J'ai préparé l'isomère α comme suit: j'ai fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de 50 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 200 c.c. d'alcool auquel j'avais ajouté 100 c.c. d'alcool chlorhydrique saturé, en ayant soin de refroidir à $\pm$ —15°. Les cristaux qui se séparent après quelques heures ont été extraits au moyen de benzène bouillant. Par refroidissement la combinaison α reste dissoute, tandis que l'isomère β très peu soluble se sépare par cristallisation. On obtient l'isomère α à l'état pur en précipitant prudemment la solution benzénique par l'alcool. Le point de fusion est de 166°—167°; à une température plus élevée la substance commence à se décomposer.

L'isomère β s'obtient en élevant la concentration de l'acide chlorhydrique avant de traiter par l'hydrogène sulfuré. Mais cette méthode présente l'inconvénient que l'acide chlorhydrique concentré décompose rapidement la substance. J'ai préféré pour ce motif préparer l'isomère β aux dépens de la thiobenzaldéhyde polymère que l'on peut obtenir facilement en grande quantité. Cette combinaison se présente sous l'aspect d'une masse amorphe, plastique, plus ou moins élastique, rouge pâle, soluble dans le benzène et dans le chloroforme, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. On obtient la β-trithiobenzaldéhyde aux dépens de ce polymère, en dissolvant ce dernier dans le benzène et en chauffant cette solution avec un peu d'iode. Au bout de quelques minutes on voit cristalliser la β-trithiobenzaldéhyde insoluble dans le benzène. Après recristallisation du benzène, ou mieux du xylène ou du nitrobenzène le produit est pur. Il fond à 225°—226° en se décomposant; il cristallise avec une molécule de benzène de cristallisation [1]).

---

[1]) C'est d'ailleurs une propriété générale des β-trithioaldéhydes aromatiques, à l'exception de l'aldéhyde β-trithiocinnamique.

Digitized by Google

Transformation de la trithiobenzaldéhyde α en son isomère β.

Il est impossible pour les trithiobenzaldéhydes d'établir la composition des mélanges d'après la courbe des points de solidification. J'ai constaté en effet qu'en chauffant à peine au-dessus du point de fusion l'isomère α de même que l'isomère β subit une forte décomposition avec formation de résines. Mais par contre la détermination quantitative des deux isomères a pu se faire très bien par la différence de solubilité. Ainsi qu'il résulte du tableau suivant, la solubilité de la β-trithiobenzaldéhyde est très faible, tandis que l'isomère α se dissout très facilement dans la plupart des dissolvants.

100 gr. de dissolvant à 25°.	α	β
Ether	1.09 gr.	0.37 gr.
Alcool éthylique	0.20 „	0.04 „
Alcool méthylique	0.17 „	0.04 „
Acétone	2.45 „	1.12 „
Chloroforme	11.11 „	0.20 „
Sulfure de carbone	5.81 „	0.22 „
Benzène	6.08 „	0.014 „
Acétate d'éthyle	2.05 „	0.93 „

J'ai donc eu recours, pour mes déterminations quantitatives, à l'emploi du benzène qui dissout à peine l'isomère β, mais qui dissout par contre très facilement l'isomère α. En traitant les produits obtenus dans mes divers essais par du benzène, je suis parvenu à retirer la combinaison α qui s'y trouvait encore. Cette méthode que j'ai controlée par différents essais, est plus exacte que la pesée de l'isomère β, c'est à dire de la partie insoluble dans le benzène.

I. *Transformation sans catalyseurs.*

A. Transformation a l'état fondu.

En contradiction avec ce que l'on observe avec l'α-trithioacétaldéhyde, l'α-trithiobenzaldéhyde simplement chauffée,

Digitized by Google

sans catalyseur, se transforme en son isomère β. En chauffant au-dessus du point de fusion, il se produit, comme je l'ai dit plus haut une décomposition, accompagnée d'une forte production de couleur. En extrayant par le benzène, j'ai constaté cependant qu'une très faible quantité de substance est devenue insoluble. Le point de fusion, respectivement dans deux essais de 209° et 212°, a montré d'ailleurs que la partie insoluble était de la β-trithiobenzaldéhyde impure.

B. Transformation en dissolution.

A l'état de solution, l'isomère α chauffé se transforme en isomère β. En chauffant dans le benzène bouillant, à 81°, on constate qu'au bout de 10 heures il se forme 2.9 % d'isomère β. Dans d'autres dissolvants à point d'ébullition plus élevé, la transformation est plus forte; dans le toluène bouillant, à 111°, on obtient 17.4 % de l'isomère β après 6 heures. A une température plus élevée encore, par exemple dans le xylène ou le nitrobenzène bouillant, la transformation est encore plus considérable, mais alors le produit se décompose partiellement.

La transformation dans le toluène bouillant sans catalyseur m'a permis d'établir, par une détermination de vitesse réactionnelle que la transformation de la trithioaldéhyde α en β est une réaction intramoléculaire; cette détermination a conduit, notamment dans l'emploi de la formule des réactions monomoléculaires $K = \frac{1}{T} \log \frac{a}{a-x}$, à des valeurs suffisamment concordantes de K, en moyenne 0.029.

II. *Transformation avec des catalyseurs.*

A. En dissolution.

1°. Action du chlorure d'acétyle.

La combinaison α se dissout facilement dans le chlorure d'acétyle; la transformation par cette substance est très rapide et il se produit bientôt de l'isomère β qui cristallise

Digitized by Google

en longues aiguilles, même avant que l'isomère α soit complètement dissous. J'ai employé 0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α que j'ai dissous dans 20 c.c. de chlorure d'acétyle; déjà au bout de 5 minutes, 95.5 % étaient transformés en isomère β. Dans un autre essai que j'ai prolongé pendant 24 heures, j'ai constaté que l'isomère α était totalement transformé.

2°. Action du mélange de Beckmann.

0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α sont dissous dans 25 c c. de mélange de Beckmann, et après 48 heures de contact à 35° C. 87.4 % de la substance s'étaient transformés en l'isomère β.

3°. Action de l'anhydride sulfurique en solution chloroformique.

Avec ce catalyseur j'ai obtenu une transformation complète de l'aldéhyde α en son isomère β, après 20 heures d'action à la température ordinaire; j'avais opéré sur 0.5 gr. de l'isomère α dissous dans 5 c c. de chloroforme contenant 0.005 gr. d'anhydride sulfurique.

4°. Action de l'iode.

L'iode produit aussi une rapide transformation; le dissolvant dans lequel se produit la réaction a une très grande influence sur la vitesse, ainsi que le montrent les essais suivants: j'ai dissous 0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α et 0.01 gr. d'iode dans 15 c.c. de dissolvant. Après 91 heures de réaction à 35° j'ai obtenu les chiffres suivants:

Dissolvants.	Quantités tranformées.
Chloroforme	100 %
Sulfure de carbone	77.6 %
Toluène	59.5 %
Benzène	34.4 %

Digitized by Google

B. A l'état solide.

1°. Action de l'acide chlorhydrique

En employant comme catalyseur de l'acide chlorhydrique aqueux j'ai observé une transformation très nette. Au bout de 24 heures d'action à 35°, la réaction étant effectuée avec 0.5 gr. de trithiobenzaldéhyde α et 30 c.c. d'acide de densité 1.19, j'ai constaté une transformation de 17.2 % en isomère β.

En solution alcoolique, la transformation est bien plus rapide quoique l'isomère α soit à peu près insoluble dans ce dissolvant. Ce catalyseur, en agissant sur 0.5 gr. de l'isomère α, et 25 c.c. d'alcool absolu dans lequel le catalyseur se trouvait dissous à saturation, a donné les résultats suivants:

après 24 heures à 35°, transformation de 94.9 %
après 40 „ „ 40°, „ „ 100 %.

Il est intéressant de noter ici que la transformation va aussi loin que celle qu'on observe avec le mélange de Beckmann, dans lequel l'isomère α est parfaitement soluble.

2°. Action de l'acide sulfurique.

La transformation en isomère β n'est que très faible; de l'acide à 85 % n'a donné au bout de 24 heures à température ordinaire qu'une transformation de 4 à 5 %.

Il résulte de mes expériences que la transformation de la trithiobenzaldéhyde α en son isomère β est une réaction non réversible; j'ai pu le constater, en dehors des cas de transformation rapide et totale, pour l'action de l'iode, de l'anhydride sulfurique, du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique, en faisant agir ces catalyseurs sur l'isomère β, et en examinant le produit final de la réaction; en déterminant la solubilité de ce produit dans l'acétone, pour obtenir des valeurs plus élevées, j'ai constaté que l'isomère β était resté intact; en effet j'ai trouvé une solu-

Digitized by Google

bilité de 1.19 % tandis que le produit pur se dissout à raison de 1.12 %.

Il en résulte donc que l'isomère β ne subit pas de transformation; il serait peut être plus exact de dire que pour les trithiobenzaldéhydes la réaction conduit aussi à un équilibre, qui se trouve si près de l'isomère β qu'on ne peut le déterminer.

Ce travail a été exécuté sous la direction de mon regretté maitre, M. le Prof. Lobry de Bruyn.

Amsterdam.

Lab. de chimie Organique

Digitized by Google

Sur l'-$\alpha\alpha'$-tétraméthylpipéridine et quelques dérivés,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT ET H. FRIEDMANN.

Il y a plus de vingt ans que M. E. FISCHER [1]) réduisit la triacétonine par l'acide chlorhydrique et l'étain et qu'il dit que probablement il se forme une tétraméthylpipéridine. Un an plustard, en traitant le chlorhydrate de γ-mono-iod-tétraméthylpipéridine en solution aqueuse avec l'amalgame de sodium, il [2]) obtint une base ressemblant beaucoup à la triacétonine, mais dont, faute de matière, il ne put démontrer que c'était réellement la tétraméthylpipéridine attendue. L'année suivante CANZONERI ET SPICA [3]) ont réduit la déhydrotriacétonamine tant par l'acide chlorhydrique et le zinc que par l'acide iodhydrique, et enfin par l'amalgame de sodium ou par le sodium et l'alcool. Excepté dans le premier cas, ils obtinrent entr'autres une huile, bouillant entre 150° et 160° ou mieux de 152°—153°, qui n'était pas disaient-ils l'acétonine de FISCHER. Un dosage de carbone et d'hydrogène et la teneur en platine d'une combinaison chloroplatinique leur fit admettre, que c'était la tétraméthylpipéridine, mélangée avec une méthylpipéridine moins méthylée. Ils supposaient que, par la distillation, la tétraméthylpipéridine se décomposerait partiellement avec pro-

---

[1]) Ber. **16**, p. 1605 (1883).
[2]) B. **17**, p. 1792 (1884).
[3]) Gazz. chim. ital. **15**, p. 1 (1885).

Digitized by Google

duction de triméthylpipéridine et peut-être aussi de diméthylpipéridine et ajoutaient que cette manière de voir n'est pas étrange et qu'une pipéridine de cette constitution ne saurait être stable. Depuis ce temps aucune publication sur la tétraméthylpipéridine n'a été trouvée par nous. Elle n'est mentionnée ni dans le Handbuch de Beilstein, ni dans le Lexikon de Richter.

Comme nous voulions nous servir de l'-α α'-tétraméthylpipéridine pour d'autres recherches, nous l'avons préparée en partant de la phorone fournie par le commerce. Elle fut transformée d'abord en triacétonamine selon la méthode de Guareschi [1]), méthode très facile et d'un excellent rendement. La triacétonamine fut réduite selon E. Fischer [2]) avec l'amalgame de sodium en solution faiblement acide (H Cl). Déduction faite de la pseudotriacétonalcamine (séparée par l'éther), le rendement en triacétonalcamine ne laisse rien à désirer.

Afin de remplacer le groupe O H de la triacétonalcamine par l'hydrogène, nous avons d'abord remplacé ce groupe par l'iode et par le brome. La γ-iodtétraméthylpipéridine, sous la forme de son iodhydrate, fut obtenue selon Samtleben [3]) en chauffant la triacétonalcamine avec l'acide iodhydrique le plus fort pendant une heure à 150°.

La γ-bromtétraméthylpipéridine fut préparée de la même façon avec quatre fois son poids d'acide bromhydrique saturé à 0°, mais, comme le rendement était mauvais, nous avons chauffé à 150° pendant deux heures et demie. Le rendement en bromhydrate de bromtétraméthylpipéridine n'était encore que de 50 %. Cependant on peut regagner le bromhydrate de l'alcamine non attaquée, des

---

[1]) Cette méthode veut qu'on agite la phoro pulvérisée (25 gr.) avec de l'ammoniaque aqueuse de 0,925 (80 c.c.) jusqu'à ce qu'elle se soit dissoute, ce qui exige plusieurs jours, et qu'on évapore la solution au bain-marie. Atti d. R. Acc. d. Scienze di Torino. Vol. 29 p. 680 (1893—1894).

[2]) Ber. 17 p. 1789 (1884). [3]) Ber. 32 p. 664 (1899).

Digitized by Google

eaux mères et de l'acide bromhydrique, par évaporation et en traitant celui-ci avec deux fois son poids d'acide bromhydrique de la façon indiquée, on obtient encore un rendement de 50 % de celui-ci et ainsi de suite.

Après plusieurs essais infructueux pour réduire ces corps halogénés, nous nous sommes enfin arrêtés à la méthode suivante, qui nous a fourni des résultats presque théoriques. Elle est basée sur la réaction bien connue du couple de Gladstone et Tribe, c'est à dire, l'action du zinc recouvert de cuivre sur des corps halogénés en présence d'alcool, et exige dans notre cas comme conditions essentielles, non seulement l'emploi d'alcool absolu, mais aussi celui d'un grand excès de zinc.

250 gr. de zinc en limaille grossière sont recouverts de 50 c. c. d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à 5 % qu'on remplace après décoloration par une nouvelle quantité de 50 c. c., ce qu'on répète six fois. On lave ensuite à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne contienue plus de trace de sulfate, puis on continue le lavage, d'abord à l'alcool ordinaire, enfin à l'alcool absolu, pour éliminer l'eau. On y ajoute 20 gr. du bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine finement pulvérisée, en suspension dans 175 c. c. d'alcool absolu, on bouche légèrement le vase et l'on remue de temps en temps. Après quelque temps (24 heures) on voit se dégager de petites bulles de gaz, dont la quantité augmente chaque jour. Quand toute la poudre blanche du bromhydrate a disparu la réaction est terminée; on filtre alors et lave à l'alcool. Le filtrat se trouble (par quelque combinaison zincique), on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique pour éliminer le zinc, ce qui réussit. On filtre et on évapore au bain-marie pour faire cristalliser le produit, ou bien on ajoute de l'éther; il se dépose alors en fines aiguilles incolores, qui recristallisées dans l'alcool forment des plaques quadrangulaires. Le rendement est suffisant car 20 gr. du bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine ont fourni 14.3 gr. du produit de la réduction.

Digitized by Google

C'est le bromhydrate de tétraméthylpipéridine, ainsi que le démontre l'analyse.

0.5229 gr. ont donné 0.4428 gr. Ag Br.
0.1966 gr. „ „ 0.3481 gr. CO_2 et 0.1571 gr. H_2O.
0.1724 gr. „ „ 10 c. c. d'Az à 21° et 771 m. m.
Donc trouvé: C 48.28; H 8.88; Az 6.71; Br 36.30.
Calculé pour C_9H_{20} Az Br: C 48.64; H 9.—; Az 6.30; Br 36.03.

Il se distingue du bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine par sa plus forte solubilité dans l'alcool et dans l'eau, qui est cependant moindre que celle du bromhydrate de l'alcamine.

Chauffé il se sublime sans se fondre.

C'est au moyen de ce bromhydrate que nous avons préparé l'amine libre, qui possède une odeur toute particulière, et qui, quoique liquide elle-même à la température ordinaire, se combine facilement à l'eau pour former un hydrate cristallisé.

Pour obtenir l'amine libre on prend une solution à peu près saturée du bromhydrate dans l'eau et on y ajoute dans un entonnoir à séparation de la potasse caustique solide en grand excès pour empêcher la formation de l'hydrate. Si l'on tient l'entonnoir à environ 30° on peut facilement séparer la solution potassique du liquide huileux incolore qui surnage; ce liquide est ensuite séché sur la potasse caustique solide et distillé.

Il passe alors entre 155°.5 et 156°.5 sous une pression de 760 m. m.

L'analyse fournit les chiffres suivants:

0.1804 gr. donnèrent 15.5 c. c. d'Az à 15° 765 m. m.
0.1922 gr. „ 0.5398 gr. CO_2 et 0.2334 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 76.59; H 13.49; Az 10.10.
Calculé pour C_9H_{19}Az: C 76.59; H 13.47; Az 9.9.

C'est donc la tétraméthylpipéridine $\alpha.\alpha'$-cherchée, à l'état pur.

Son poids spéc. déterminé à 16°2 dans un petit picnomètre est de 0.8367 par rapport à l'eau de 4° C.

Digitized by Google

Elle est soluble dans l'éther et volatile avec les vapeurs d'eau; dans ce dernier cas on voit dans le réfrigérant se former un corps solide, qui se liquéfie facilement, c'est l'hydrate.

Si l'on ajoute de l'eau à l'amine il se forme immédiatement une substance solide nageant sur l'eau, se liquéfiant facilement et se sublimant en de longues aiguilles contre les parois du vase. Placées dans un exsiccateur sur la potasse solide ces aiguilles semblent perdre de l'eau, du moins elles se liquéfient. Pour connaître à peu près la quantité d'eau que contient l'hydrate nous avons mis une quantité pesée de l'amine dans un vase conique avec bouchon en verre et nous y avons ajouté de l'eau en petites quantités à la fois; lors que nous fûmes arrivés à quatre molécules, il nous semblait que l'eau n'était plus absorbée. Après quelque temps il s'était formé contre la paroi de très belles aiguilles longues de deux centimètres, qu'on a recueillies et immédiatement analysées.

0.2052 gr. donnèrent 0.3799 gr. CO_2 et 0,2198 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 50.49; H 11.9.
Calculé pour $C_9H_{19}Az + 4\,H_2O$: C 50.74; H 12.67.

Il semble donc que l'hydrate de la tétraméthylpipéridine contienne quatre molécules d'eau. Il fond à 28°.

Le chlorhydrate de la tétraméthylpipéridine cristallise en aiguilles très luisantes. Il se dissout assez facilement dans l'eau et dans l'alcool. Comme le bromhydrate il se laisse sublimer sans se fondre.

0.6582 gr. donnèrent 0.5250 gr. Ag. Cl.
Donc Cl trouvé: 19.95 %.
Calculé pour $C_9H_{20}AzCl$: 20 %.

Une solution alcoolique du chlorhydrate, additionnée de chlorure platinique et précipitée par l'éther, fournit une combinaison platinique — le chloroplatinate de tétraméthylpipéridine — qui fut recristallisée par l'eau dans laquelle elle se dissout facilement à chaud, peu à froid. Elle forme des prismes de couleur rouge-orangé, qui à 240° prennent une teinte plus foncée et se fondent à 262°.

Digitized by Google

Un dosage de platine fournit le résultat suivant: 0.3530 gr. donnèrent 0.0986 gr. de Pt.

Trouvé: Pt 27.93 %.
Calculé pour $C_{10}H_{40}Az_2Cl_6Pt$: Pt 27.97 %.

Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Une solution aqueuse du chlorhydrate de tétraméthylpipéridine donne avec une solution de chlorure aurique un précipité jaune, qui se dissout lors qu'on chauffe le liquide et cristallise par le refroidissement en belles aiguilles jaune d'or, qu'on recristallisa dans l'eau jusqu'à point de fusion constant, qui fut trouvé à 165°.

Séché à 100° 0.2748 gr. donnèrent 0.1124 gr. d'Au.

Trouvé: Au 40.90 %.
Calculé pour $C_9H_{20}AzCl_4$ Au: Au 40.98 %.

C'est donc le chloraurate de la tétraméthylpipéridine [1]).

Le sulfate acide cristallise dans l'eau sous forme de prismes incolores, translucides, solubles dans l'alcool. Son point de fusion se trouve à 174°.

0.6205 gr. donnèrent 0.6029 gr. Ba SO_4.

Donc trouvé: SO_4H_2 40.86 %.
Calculé pour $C_9H_{19}AzH_2SO_4$: SO_4H_2 41 %.

Le sulfate neutre, obtenu en évaporant la solution aqueuse alcaline jusqu'à cristallisation, fond à 270°. Il se dissout facilement dans l'eau moins dans l'alcool.

1.154 gr. donnèrent 0.6937 gr. $BaSO_4$.

Donc trouvé: SO_4H_2 25.28 %.
Calculé pour $(C_9H_{19}Az)_2$ H_2SO_4: SO_4H_2 25.78 %.

Nous n'avons pas réussi à obtenir au moyen du sulfate, l'urée substituée. Sa solution additionnée de la quantité

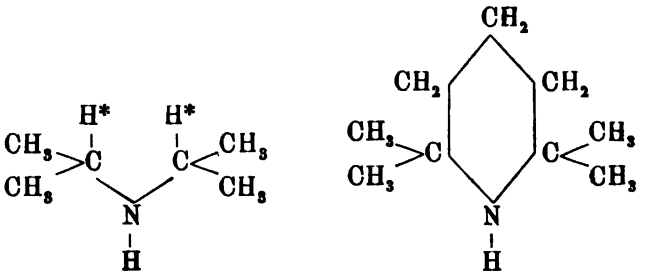
---

[1]) Mr. Fischer l. c. ayant décrit le chloraurate de la triacétonine, sans indiquer qu'il avait un point de fusion défini, nous avons préparé ce corps, qui cristallise aussi en aiguilles jaunes, mais plus fortes que celles de la tétraméthylpipéridine, fondant à 176°. La combinaison aurique est donc un moyen assez simple pour distinguer ces deux bases, qui d'ailleurs se ressemblent beaucoup.

Digitized by Google

équivalente d'isocyanate de potassium récemment préparé et évaporée dégagea un gaz et répandit la forte odeur de la tétraméthylpipéridine libre. Du résidu on ne put extraire par l'alcool qu'un peu d'urée ordinaire. Nous n'avons pas poursuivi cette réaction.

A cette occasion nous voulons rappeler que déjà avant 1889 M. van der Zande [1]), voulant préparer la diisopropylurée asymmétrique, a rencontré une difficulté du même ordre. La solution du sulfate de diisopropylamine et d'isocyanate de potassium déposait du sulfate de potassium et dégagea par l'évaporation du dioxyde de carbone, de l'ammoniaque et de l'amine, sans produire l'urée substituée et, ce n'est que par un petit truc qu'il réussit enfin à obtenir un peu de diisopropylurée, environ 7 % de l'amine employée. Avec la dipropylamine normale il n'eut aucune peine à se procurer la dipropropylurée. En comparant la formule de la diisopropylamine à celle de la tétraméthylpipéridine



on voit tout de suite l'analogie de la structure de ces deux corps. Il n'y a que les deux atomes d'hydrogène, marqués d'un astérisque, de la diisopropylamine, qui sont remplacés par le groupe hydrocarboné bivalent $CH_2—CH_2—CH_2$ et les difficultés, qu'on rencontre dans quelques réactions

[1]) Ce Rec. 8, p. 230 (1889).

Digitized by Google

de ces corps pourrait en être une d'ordre stérique [1]) surtout parce que la pipéridine, la dipropylamine normale, la diéthylamine etc. ne présentent pas cette difficulté.

Ainsi que nous l'avons dit au commencement de ce mémoire la tétraméthylpipéridine devait nous servir pour d'autres recherches. D'abord pour étudier l'action de l'acide azotique réel sur ses uréthanes et la comparer à celle qu'il exerce sur la pipéryluréthane. Mais en voulant préparer les uréthanes une difficulté, analogue à celle que nous avons déjà mentionnée pour la préparation de l'urée, se présentait, c'est à dire l'extrême lenteur avec laquelle la tétraméthylpipéridine réagit.

Tandis que pour faire réagir la pipéridine sur un éther chloroformique, il faut, pour éviter une trop violente réaction, diluer avec de l'éther, refroidir ou exécuter la réaction dans l'eau, on peut impunément mêler la tétraméthylpipéridine avec l'éther chloroformique. En opérant en solution aqueuse la tétraméthylpipéridine donne un hydrate et ne réagit pas ou presque pas. En solution éthérée la réaction est encore très lente, il se dépose en effet après quelque temps du chlorhydrate de l'amine et on perçoit l'odeur caractéristique de l'uréthane mais même après quatre semaines la réaction était loin d'être terminée. Un chauffage de la solution jusqu'à l'ébullition n'est guère plus efficace.

Enfin nous avons versé les deux corps dans la proportion d'une molécule de l'amine, au lieu de deux, sur une molécule du chloroformiate méthylique dans un flacon fermé

---

[1]) Une différence d'un genre analogue avait déjà été remarquée par l'un de nous et publiée en 1885 (Ce Rec. 4, p. 396, 397, 399), lors de recherches concernant l'action de l'acide azotique réel sur les acides bibasiques, entre les acides propyl- et isopropylmaloniques L'acide propylmalonique est vivement attaqué et la réaction est terminée au bout d'une demi-heure. L'acide isopropylmalonique est très lentement attaqué et la réaction n'est pas encore complète en 24 heures.

Digitized by Google

par un tube à chlorure de calcium et nous l'avons abandonné pendant dix jours. Après ce temps la réaction n'était pas encore terminée. On a ajouté de l'acide chlórhydrique très faible pour dissoudre le chlorhydrate et l'amine libre et l'on a réuni, au moyen d'un peu d'éther, l'uréthane et l'éther chloroformique en excès, nageant dans la solution. Puis on sépara la solution éthérée, qui fut lavée à plusieurs reprises avec une faible solution de carbonate sodique puis avec de l'eau, et enfin séchée sur du sulfate de sodium anhydre fondu. La distillation fractionnée fournit un liquide, bouillant entre 227° et 230°, mais contenant encore du chlore. On répéta le traitement à l'eau, jusqu'à ce qu'il fut exempt de chlore, on le sécha de nouveau et on redistilla. Il passait maintenant à 231° sous une pression de 760 m.m. Le rendement s'élevait à 85 % de la théorie. Peut-être pourrait-on accélérer la réaction en augmentant encore l'excès d'éther chloroformique.

La tétraméthylpipéryluréthane méthylique est un liquide incolore, doué d'une odeur très forte, persistante, rappelant un peu celle de la menthe. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Le poids spéc. était de 0.9889 par rapport à l'eau de 4°.

L'analyse fournit les chiffres suivants:

0.1598 gr. donnèrent 0.3891 gr. CO_2 et 0.1492 gr. H_2O.
0.1694 gr. „ 10.2 c.c. d'Az à 16° et 776 m.m.
Donc trouvé: C 66.40; H 10.37; Az 7.17.
Calculé pour $C_{11}H_{21}O_2Az$: C 66.33; H 10.55; Az 7.03.

Elle cristallise par le refroidissement et fond entre —9° et —10°.

L'action de l'acide azotique réel sur la tétraméthylpipéryluréthane n'a pas encore fourni de résultats suffisants. Elle est nulle à —18°; à —10° une oxydation a lieu mais le produit obtenu est résineux. En présence d'urée le résultat fut le même. On n'a pas réussi jusqu'ici à en extraire un corps défini; de sorte que le but dans lequel nous avons

Digitized by Google

préparé la tétraméthylpipéridine et son uréthane n'a pas encore été atteint [1]).

Pour mieux caractériser la tétraméthylpipéridine et surtout pour constater encore dans d'autres cas la lenteur de réaction de ce corps, nous y avons fait réagir encore d'autres substances, servant quelquefois à reconnaître les amines p. e. le chlorure de benzoyle.

Une dissolution dans l'éther de deux molécules de l'amine sur une du chlorure dépose peu à peu des aiguilles du chlorhydrate. Après dix jours nous avons filtré, évaporé l'éther et distillé le résidu sous pression réduite à 25 m.m. La majorité du produit passa entre 260° et 275°. C'était un liquide incolore contenant encore du chlore. Placé dans un mélange réfrigérant, il se solidifia et resta solide à la température ordinaire. On le pressa entre du papier buvard et l'on tâcha de le recristalliser dans le benzène, mais on n'obtint qu'une huile, qu'on dissolvait dans l'alcool absolu. Puis on ajouta de l'eau jusqu'à ce que le corps huileux se fût précipité de nouveau et l'on chauffa légèrement au bain-marie pour le redissoudre. Après refroidissement on y ajouta un petit cristal, obtenu par l'évaporation d'une goutte de la solution alcoolique sur un verre de montre. Il cristal-

---

[1]) Il était intéressant pour nous de savoir si la diisopropylamine présenterait la même difficulté. Disons tout de suite que ce n'est pas le cas; la diisopropylamine réagit vivement avec le chloroformiate méthylique, tant en solution éthérée que dans l'eau et l'on obtient facilement la diisopropyluréthane méthylique. Cette uréthane n'étant pas connue nous l'avons séparée, en voici quelques propriétés.

C'est un liquide incolore, d'une odeur de menthe, bouillant à 178°5 C. sous une pression de 765.5 m.m.

Le poids spéc. envers l'eau de 4° est de 0.9253. déterminé à 22°.5.

L'analyse a fourni les chiffres suivants 0.1780 gr. donnèrent 0.3941 gr. CO_2 et 0.1768 gr. H_2O; 0.2310 gr. donnèrent 18 c.c. d'Az à 21° et 769 m.m.

Donc trouvé: C 60.38; H 11.03; Az 8.98.

Calculé pour $C_8H_{17}O_2Az$: C 60.37; H 10.69; Az 8.80.

Cette uréthane n'est pas attaquée par l'acide azotique réel à —15° et pas même si on laisse monter la température jusqu'a + 15°. On peut retirer de la solution l'uréthane intacte.

Digitized by Google

lisa en paillettes incolores, qui furent encore deux fois recristallisées par l'alcool et enfin séchées dans le vide. Un dosage de carbone et d'hydrogène donna le résultat suivant.

0.1511 gr. donnèrent 0.4350 gr. CO_2 et 0.1280 gr. H_2O.
Donc trouvé: C 78.51; H 9.4.
Calculé pour $C_6H_{23}OAz$: C 78.36; H 9.38.

C'est donc la benzoyltétraméthylpipéridine. Elle fond à 41°—42°. Elle est facilement soluble dans l'alcool absolu, l'éther et le benzène, difficilement soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'eau.

Le chlorure de picryle, une molécule sur deux de la tétraméthylpipéridine, en solution benzénique ne réagit que peu ou pas du tout. En faisant bouillir pendant trois jours, du chlorhydrate de l'amine se dépose et la solution qui a pris une couleur très foncée donne par évaporation lente et spontanée des prismes qui après quelques cristallisations dans l'alcool fondent à 225°. Le même corps fut obtenu de la façon suivante. Une solution alcoolique chaude de chlorure de picryle est mélangée avec une solution pareille de l'amine dans la proportion d'une du chlorure sur deux de l'amine et on laisse refroidir. De longues aiguilles incolores se déposent, fondant à 78° et qui ne sont que le picrate éthylique. La liqueur mère filtrée dépose après quelques jours des prismes brillants jaune-brun qui après quelques recristallisations dans l'alcool fondent à 225°.

Un dosage d'azote donna un chiffre correspondant à celui de la picryltétraméthylpipéridine.

0.1498 gr. donnèrent 21 c.c. d'Az à 18° et 767 m.m.
Donc trouvé: Az 16.3 %.
Calculé pour $C_{15}H_{20}O_6Az_4$: Az 15.9 %.

Ce corps est très difficilement soluble dans l'alcool absolu froid, assez facilement à chaud.

Le bromodinitrobenzène en solution alcoolique réagit aussi mais lentement; après quelques jours la solution, d'un brun

Digitized by Google

foncé, dépose des prismes brillants jaune pâle qu'on peut recristalliser par l'alcool.

A la page 410 nous avons déjà fixé l'attention sur une certaine analogie en structure de la diisopropylamine et de la tétraméthylpipéridine; afin d'examiner plus à fond cette analogie nous avons encore fait les expériences suivantes. La diisopropylamine [1]) donne facilement un nitrite stable. La tétraméthylpipéridine a aussi cette propriété comme on va le voir, quoiqu'elle offre quelque différence.

Une forte solution aqueuse froide du chlorhydrate de tétraméthylpipéridine, mêlée à une solution pareille de nitrite de sodium dépose presqu' immédiatement des cristaux, qui peuvent être recristallisés par le benzène ou l'éther acétique bouillants, dont ils se séparent en fines aiguilles incolores. Celles-ci cependant retiennent avec ténacité du chlore, dont il n'est pas facile de les débarrasser; cependant on y réussit par des cristallisations répétées dans le chloroforme et l'éther acétique, ou un mélange des deux.

Une solution aqueuse bouillante du bromhydrate de tétraméthylpipéridine dépose le nitrite quand on y ajoute une solution de nitrite de sodium. On recristallise par le chloroforme dont il se sépare en beaux cristaux bien formés. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, peu dans le benzène et l'éther acétique, pas du tout dans l'essence de pétrole et le tétrachlorure de carbone.

Analyse: 0.1662 gr. donnèrent 0.3468 gr. CO_2 et 0.1534 gr. H_2O; 0.1930 donnèrent 24.4 c.c. d'azote à 17° 765 m.m.:

Donc trouvé: C 56.90, H 10.25, Az 14.77.

Calculé pour $C_9H_{20}O_2Az_2$: C 57.44, H 10.63, Az 14.89.

En chauffant le nitrite prudemment il se décompose vers 270° en produisant le dérivé nitrosé, qui est vite décomposé en noircissant.

Les eaux mères de la préparation du nitrite furent chauffées jusqu'à l'ébullition pendant quelques heures à

---

[1]) K. H. M. van der Zande, Ce Rec. VIII, p. 209.

Digitized by Google

un refrigérant ascendant. Il se forme alors une huile jaunâtre, qu'on distille avec la vapeur d'eau. Reprise par l'éther, desséchée par le sulfate de sodium anhydre, puis distillée d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, ensuite sous une pression réduite à 21 m.m., elle passe sans véritable ébullition entre 130° et 133°, cristallise quand la température baisse au dessous de 15° et se fond quand elle s'élève à 16°.

Analyse: 0.1344 gr. donnèrent 0.3148 gr. CO_2 et 0.1283 gr. H_2O.
0.1856 gr. donnèrent 27 c.c. d'Az à 17° et 764 m.m.
Donc trouvé: C 63.88; H 10.60; Az 16.70.
Calculé pour $C_9H_{18}OAz_2$: C 63.53; H 10.58; Az 16.46.

C'est donc la nitrosotétraméthylpipéridine. Sous la pression ordinaire de 760 m.m. elle commence à bouillir entre 243° et 245° mais semble se décomposer en noircissant.

Nous ajoutons ici les résultats de nos expériences sur les nitrites et les dérivés nitrosés de la γ-bromtétraméthylpipéridine, de la triacétonamine et la triacétonine, faites pour les comparer et pour compléter les données publiées sur ces corps.

Le bromhydrate de γ-bromtétraméthylpipéridine étant très difficilement soluble dans l'eau, on a pris d'abord une solution chaude à laquelle on ajouta une solution aqueuse chaude de la quantité théorique du nitrite de sodium, immédiatement il se sépara une huile brune se déposant au fond du vase et se figeant par le refroidissement. C'est le dérivé nitrosé; on voit ici la différence de stabilité du nitrite avec celui de la tétraméthylpipéridine, qu'on a obtenu dans des conditions analogues (voir page 415). Comme le chlorhydrate est plus soluble, on a transformé le bromhydrate en chlorhydrate, en le triturant avec du carbonate de sodium et en épuisant avec l'éther; la solution éthérée fut agitée avec de l'acide chlorhydrique faible et la solution aqueuse acide évaporée à sec au bain-marie. En prenant une

Digitized by Google

solution saturée à froid du chlorhydrate et en y ajoutant du nitrite de sodium, il se sépare immédiatement un corps blanc, pulvérulent, qu'on enlève par filtration, qu'on sèche et cristallise dans l'alcool, dans lequel il est assez difficilement soluble et dont on peut le précipiter par l'éther, sous forme d'aiguilles incolores. Il se dissout assez bien dans l'eau mais moins que le nitrite de la tétraméthylpipéridine.

Un dosage de brome fournit un chiffre, correspondant à celui qu'exige le nitrite de γ-bromtétraméthylpipéridine.

0.3198 gr. fournirent 0.2223 gr. Ag Br.
Donc trouvé: Br 29.58 %.
Calculé pour $C_9H_{19}O_2BrAz_2$: Br 29.96 %.

La nitroso γ-bromtétraméthylpipéridine obtenue, comme il a été dit plus haut, cristallise dans l'alcool ou l'éther sous forme de minces aiguilles jaunes, fondant à 76°.

Des solutions aqueuses concentrées et froides du chlorhydrate de triacétonamine et de nitrite de sodium mélangées ensemble ne produisent pas de précipité, il semble que le nitrite est facilement soluble. Si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours il sépare de grandes et minces feuilles solubles dans l'éther, c'est la nitrosotriacétonamine. En chauffant le mélange il se trouble immédiatement en déposant une huile jaune, qui se fige par refroidissement, soluble dans l'éther dont elle se dépose en longues aiguilles; c'est encore la nitrosotriacétonamine.

La triacétonine sous forme de chlorhydrate traitée de la même façon ne dépose pas de nitrite, mais en chauffant à 100° on obtient immédiatement la nitrosotriacétonine, soluble dans l'éther et cristallisant en grandes plaques, faiblement jaunâtres, déjà décrites par M. Fischer [1]), qui cependant n'a pas indiqué le point de fusion, que nous avons trouvé à 59°.

---

[1]) l. c.

Digitized by Google

Avant de clore ce mémoire, qui est surtout descriptif, nous voulons ajouter quelques mots à ce que nous avons dit p. 410 sans cependant pour le moment entrer dans trop de considérations théoriques.

Nous avons relevé une certaine analogie de structure entre la diisopropylamine et la tétraméthylpipéridine, cependant il est clair que, dans la tétraméthylpipéridine, les groupes attachés à l'azote n'auront plus la mobilité de celles de la diisopropylamine. A côté de l'analogie il doit donc aussi y avoir des différences. Or il semble découler de nos résultats que l'atome d'azote ne montre pas de différence dans les deux cas; il donne très facilement des combinaisons avec les acides, même avec l'acide azoteux. Mais l'atome d'hydrogène qui y est lié est moins facilement remplacé par de grands complexes d'atomes dans la tétraméthylpipéridine que dans la diisopropylamine. C'est comme si sa place était devenue moins facilement abordable. Cependant les groupes eux-mêmes attachés à l'azote, aussi bien que les corps qu'on fait réagir, jouent aussi un rôle dans ces réactions qu'on ne doit pas perdre de vue. Il y a encore quelques faits du même ordre mentionnés ça et là dans la littérature chimique, nous tâcherons de les rassembler et d'y en ajouter quelques autres, afin de rechercher s'ils ne modifient pas un peu les idées courantes sur la configuration de l'azote et de ses combinaisons, comme cela nous semble dès à présent.

Leide, Juin 1904 [1]).

---

[1]) Par des circonstances imprévues, indépendantes de notre volonté et de la Rédaction, ce travail, dont un résumé a été communiqué à l'Académie des Sciences d'Amsterdam, Séance du 24 Sept. 1904, n'a pu être publié plus tôt.

Digitized by Google

Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral,

PAR *M.* J. E. ENKLAAR.

Avant de communiquer les résultats de mes nouvelles recherches [1]) sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral, je désire dire quelques mots d'un travail, paru également au cours du dernier trimestre de 1904 [2]), publié par M. A. WERNER. De même que dans mes recherches, WERNER étudie l'influence des sels neutres sur la réaction; mais pour le reste il ne peut être fait de comparaison, parce que WERNER travaille à hautes températures (120° à 250°) en tubes scellés avec un excès d'hydrate de chloral, tandis que j'ai étudié la réaction à 0° en présence d'un excès de base.

WERNER en outre n'étudie pas la marche de la réaction; il titre au moyen de soude l'acide formique libre formé; il conclut que la soude caustique, la seule base qu'il a fait agir, peut décomposer plus d'hydrate de chloral que la quantité théorique, calculée d'après l'équation bimoléculaire ordinaire, que la quantité décomposée est fonction de la température, enfin qu'une molecule de soude caustique peut

---

[1]) Cf. Ce Recueil, t. XXIII, n° 6.

[2]) J'ai eu connaissance du travail de WERNER par un référat paru dans le Chem. Centr. Bl. du 16 Novembre 1904. Ma communication était à ce moment déjà imprimée, ce qui m'a empêché de faire la citation. L'article original de WERNER a paru dans le Journal of the chemical Society n°. DIV. Vols LXXXV et LXXXVI, p. 1376 sous le titre: „The Decomposition of Chloral Hydrate by Sodium Hydroxyde and by certain Salts".

Digitized by Google

décomposer 4 molécules d'hydrate de chloral. Le liquide devient ainsi fortement acide.

Werner a aussi trouvé que les sels suivants, employés seuls, notamment le formiate, l'acétate, le propionate, le chlorure, le sulfate et le phosphate de sodium, transforment complètement entre 120° et 170° dans les conditions énoncées l'hydrate de chloral en chloroforme et acide formique. Il ajoute que: „The outcome of this investigation goes to prove, that the usually adopted equation given at the commencement of this paper is substantially incorrect and has really no foundation in fact". Il admet donc, que l'hydrate de chloral est décomposé directement par contact avec l'alcali en chloroforme et acide formique. Cette hypothèse, le rejet des équations habituelles, et le fait de considérer l'alcali comme une substance agissant au contact, c'est à dire comme catalysateur, concordent tout à fait avec les idées que j'ai émises [1]).

Pour expliquer que d'après la température, plusieurs molécules d'hydrate de chloral sont décomposées, Werner admet la formation du sel de sodium de l'hydrate de chloral, dont j'ai également parlé dans ma première communication, parue dans ce Recueil, et la décomposition de ce sel en chloroforme et en formiate de sodium; c'est absolument conforme à ce que j'ai admis, en laissant de côté la question des ions. Mais selon Werner l'hydrate de chloral agit comme un acide sur le formiate formé en produisant de l'acide formique libre et le sel de sodium de l'hydrate de chloral; ce dernier est donc sans cesse régénéré et son action peut se répéter. J'ai aussi signalé, que l'on doit considérer l'hydrate de chloral comme un acide faible; mais de savoir si sa propriété acide est suffisamment prononcée pour décomposer un formiate et produire de l'acide formique,

---

[1]) Werner n'emploie pas le mot „catalysateur"; suivant son interprétation du mécanisme de la réaction le sel de sodium de l'hydrate de chloral est régénéré chaque fois. Dans ces cas on parle par préférence de réactions copulées.

Digitized by Google

plus fort que l'acide acétique [1]), cela me semble assez douteux, d'autant plus qu'en tubes scellés, la volatilité ne peut jouer de rôle. Si l'on admet, que l'alcali et les sels jouent dans la réaction le rôle de catalysateurs sans se rendre compte au préalable du mécanisme de la réaction, il n'y a rien d'étonnant que, d'après les conditions plus ou moins favorables de l'action catalytique, un nombre plus ou moins grand de molécules d'hydrate de chloral soient décomposées. Les résultats et les hypothèses de Werner sont dans les autres circonstances tout-à-fait analogues à ceux que j'ai exprimés.

Après avoir pris connaissance de ce mémoire, j'ai de suite examiné, si l'hydrate de chloral en solution se décomposait à basse température sous la seule influence des sels; j'ai constaté que dans les conditions de mes expériences il n'en était pas ainsi; tout au plus y-avait-il une très faible décomposition dans les solutions de sels d'acides faibles présentant une forte réaction alcaline, c'est à dire de sels hydrolysés; solutions dans lesquelles il y a en realité une petite quantité de base libre.

Après la publication de la première partie de mes recherches mon attention a été attirée par un travail de Böttger et de Kötz [2]), paru il y a trois ans, qui m'avait échappé. Ces auteurs ont fait agir la soude caustique sur l'hydrate de chloral et se sont occupés de la manière, dont la réaction se passe. Ils ont trouvé, qu'en présence d'un excès d'alcali au début, la réaction prend un caractère bimoléculaire, tandisqu'en présence d'un excès d'hydrate de chloral, le caractère monomoléculaire prend le dessus. En même temps ils constatent, surtout aux derniers stades de la réaction, des décompositions importantes, notamment la formation d'ions chlore. Pour des quantités équivalentes ils ne peuvent se

---

[1]) Les affinités relatives de ces acides sont respectivement 0.039 et 0.012.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie, 1902, Bd. 65. Zur Kenntniss der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Alkali, von W. Böttger und A. Kötz.

Digitized by Google

prononcer ni pour un cas ni pour l'autre, et il leur semble que plusieurs réactions se produisent simultanément.

Afin de se rendre compte jusqu'à quel point ces résultats sont en contradiction avec les miens, il faut étudier les circonstances dans lesquelles Böttger et Kötz ont travaillé. La différence est notable; d'abord ces auteurs ont opéré avec une très petite quantité d'alcali en excès [1]) ou avec un excès d'hydrate de chloral; ils ont employé des solutions plus concentrées et enfin ils ont étudié les réactions à 25° C. Un leger excès d'alcali et surtout un excès d'hydrate de chloral sont de nature à provoquer dans les conditions ordinaires un tel retard de la réaction, que la mesure de la vitesse réactionnelle n'a pas de signification. L'élevation de la température leur permettait d'évaluer cette vitesse; mais les réactions accessoires sont ainsi fortement accentuées et la marche regulière de la réaction est troublée. Böttger et Kötz disent d'ailleurs eux-mêmes: „Dass der Gang der Werthe so viel grösser ist als bei Reicher, ist vermutlich nicht sowohl auf grössere, durch den raschen Verlauf bei höherer Temperàtur bedingte Versuchsfehler zurückzuführen, als vielmehr auf eine mit steigender Temperatur stärker hervortretende Störung des Vorganges". L'action de l'alcali sur le chloroforme à chaud est bien connue; l'action sur l'hydrate de chloral dissous est plus intense, action dans laquelle pour Böttger et Kötz, ainsi que selon moi-même [2]), il faut admettre une substitution des atomes Cl par des groupements OH, ce qui amène des ions Cl dans le liquide.

[1]) Afin de pouvoir comparer les conditions de température et de concentration dans lesquelles Böttger et Kötz ont travaillé, et dans lesquelles j'ai moi-même opéré, on peut citer les chiffres suivants donnant les rapports de concentration de la solution de l'hydrate de chloral et de l'alcali: Pour une molécule d'hydrate de chloral: 1.03, 0.515, 0.258, 0.103 mol. d'alcali (Böttger et Kötz); — 0.6, 1, 1,1. 1.2, 1.4 et 1.6 mol. d'alcali (moi-même). La concentration de l'hydrate de chloral était 17 à 169 m.grm. au litre, c. a. d. presque toujours 1.7 à 16.9 fois plus forte que dans mes expériences et la température de 25°, tandis que dans mes essais cette température était 0°.

[2]) Ce Recueil, t. XXIII, n°. 6.

Digitized by Google

Böttger et Kötz ont étudié spécialement les réactions accessoires; ils admettent notamment la formation du composé $CCl_2OH-CH(OH)_2$; la concentration des ions Cl devient relativement élevée dans les solutions. Mais il y a encore une autre influence nuisible, qui doit se faire sentir. J'ai montré que certains sels neutres, notamment aussi les formiates, produisent une accélération de la réaction. A de fortes concentrations et sous l'influence de l'accélération par l'élévation de la température, il se forment très rapidement des formiates en quantité notable, qui se dissolvent dans le liquide où se produit la réaction; la quantité en augmente à mesure que la quantité d'hydrate de chloral diminue. Lorsque Böttger et Kötz opèrent avec 17 molécules milligr. d'hydrate de chloral par litre, ils doivent finalement arriver à obtenir 17 molécules milligr. de formiate alcalin, ce qui représente donc une solution à peu près 0.02 normale; avec une solution décime normale, j'ai observé déjà une forte accélération de la réaction. Cette influence se manifeste d'ailleurs d'une manière irrégulière; c'est ainsi que Böttger et Kötz trouvent des valeurs, qui à proprement parler ne se rapportent ni à un type monomoléculaire ni à un type bimoléculaire; ils disent conséquemment: „Unbestreitbar ist jedenfalls, dass diese Reaction eben kein „ausgezeichneter" Fall einer chemischen Umsetzung ist, die nach einem einfachen Schema verläuft". Dans leurs déterminations avec un excès d'hydrate de chloral ils trouvent en effet, que la correspondance avec une réaction monomoléculaire est si grande, qu'ils admettent que la réaction est réellement monomoléculaire. Ils admettent ensuite qu'une quantité déterminée d'hydrate de chloral est neutralisée par l'alcali, laissent le sel formé se dédoubler électrolytiquement et l'ion hydrate de chloral se décomposer en chloroforme et en ion de l'acide formique. Ils sont donc arrivés à la manière d'envisager la question, que j'ai moi-même mise à l'avant plan [1]).

---

[1]) Ce Recueil, t. XXIII, n°. 6.

Digitized by Google

En élevant la concentration de l'alcali jusqu'à un léger excès, Böttger et Kötz comprennent le système hydrate de chloral + alcali dans le sens bimoléculaire: $CCl_3 . CH(OH)_2 + OH' = CHCl_3 + CHO'_2 + H_2O$, et ce serait ainsi le type principal en présence d'un excès d'alcali. Pour des quantités équivalentes, la réaction se ferait d'après les deux schémas: „Vermuthlich findet aber Chloroformbildung auf beiden Wegen statt und nur unter gewissen Grensbedingungen nach dem einen oder anderen Schema".

En tenant compte des résultats de Böttger et Kötz, j'ai fait quelques déterminations au moyen d'eau de chaux sur des mélanges dans lesquels la base n'était pas en excès. J'ai obtenu les chiffres suivants [1]):

Tableau I.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 20.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12 [2]).

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	18.89	10.89	—
120	18.17	10.17	0.00014
236.5	17.55	9.55	0.00013
342	17.14	9.14	0.00012
		Moyenne:	0.00013.

[1]) Afin d'empêcher complètement l'action de l'anhydride carbonique de l'air, le liquide (100 c.c.) a été extrait au moyen d'une pompe du flacon fermé, placé lui-même dans la glace, tandis que l'air y entrait après avoir passé successivement dans des flacons laveurs contenant une solution alcaline, un tube avec de la chaux sodée et un flacon avec de l'eau.

En raison de la grande quantité de liquide employé au titrage, la phénolphtaléine employée comme indicateur agissait avec moins de sensibilité, à cause de la dissociation électrolytique. C'est pourquoi le dosage de la baryte a été fait avec un même volume de liquide et la même quantité de phénolphtaléine.

Au sujet de la dissociation électrolytique de la phénolphtaléine on peut consulter le travail du Dr. Böttger publié dans le Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 41, Heft 5, 1905, s. 636.

[2]) Les unités dans lesquelles sont exprimés ici et dans la suite les $Ca(OH)_2$ sont $^1/_2$ mol. milligr. (aequiv. milligr.).

Digitized by Google

Il en résulte, que la vitesse réactionnelle de 0.0066 (Cf. Tableau V et VI) touche à 0.00013, quand la concentration de l'une des deux substances réagissantes est doublée.

En admettant une réaction bimoléculaire, ce fait serait incompréhensible. Si la réaction se poursuivait, on obtiendrait sans doute des valeurs décroissantes. Les réactions accessoires devraient se montrer plus importantes.

Lorsque des quantités équivalentes des deux substances agissent l'une sur l'autre, la diminution des valeurs de la vitesse réactionnelle calculées d'après un schéma monomoléculaire est nettement accentuée. J'ai d'ailleurs déjà observé ce fait dans l'emploi des bases KOH et NaOH [1]).

Tableau II.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	8.668	8.668	—
21.5	7.924	7.924	0.00182
49	7.049	7.049	0.00183
84	6.336	6.336	0.00162
124	5.764	5.764	0.00143
153.5	5.236	5.236	0.00143
166.5	5.050	5.050	0.00141
		Moyenne:	0.00159.

Une deuxième détermination a donné la valeur moyenne 0.00155. (Voir Tableau XX).

L'hypothèse de la formation d'un sel de l'hydrate de chloral, qui se décompose de lui-même très lentement et plus rapidement sous un excès de base, agissant comme catalysateur et empêchant la décomposition hydrolytique du sel de l'hydrate de chloral, explique la diminution

[1]) Ce Recueil, t. XXIII, n°. 6.

Digitized by Google

de la moyenne de la vitesse de réaction et la marche singulière du phénomène. Le sel de l'acide faible (hydrate de chloral) est évidemment fortement dédoublé par hydrolyse; seul le sel non hydrolysé, mais décomposé par électrolyse subit la transformation en question. A mesure que la décomposition avance la concentration de la solution diminue et par suite la décomposition hydrolytique du sel d'hydrate de chloral augmente. C'est l'un des motifs pour lequel la vitesse réactionnelle diminue.

Un autre motif réside dans les réactions accessoires, qui amènent des ions Cl dans le liquide, qui sont certainement bimoléculaires et qui comme telles sont proportionnelles à la 2e puissance de la concentration du système. Les valeurs trouvées pour la concentration de l'hydrate de chloral doivent donc, à partir de la deuxième, être augmentées pour une teneur sans cesse décroissante [1]), pour les débarrasser de l'influence de la dite réaction accessoire.

---

[1]) La réaction accessoire en question, notamment la substitution des atomes de chlore de l'hydrate de chloral par des groupes OH de la base est-elle de si peu d'importance, qu'elle puisse être négligée par rapport à la réaction principale? Pour pouvoir répondre à cette question, j'ai évalué la teneur en ions Cl en comparant 10 c.c. du mélange additionnés d'une quantité déterminée de HNO_3 et de $AgNO_3$ avec 10 c.c. de l'eau de la canalisation de la ville d'Utrecht et en diluant cette dernière quantité avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le trouble observé soit identique à celui que donnait le mélange. L'eau de la distribution contient d'une manière presque constante 13 mgr. d'ions chlore par litre. C'est ainsi que j'ai trouvé que pour un mélange de quantités équivalentes d'hydrate de chloral et de base, il y avait de suite 4, et vers la fin de la réaction principale 13 milligr. d'ions Cl par litre. Dans cette réaction accessoire donc, en admettant que seulement un atome de chlore de l'hydrate de chloral soit déplacé par OH, il y aurait une diminution totale de la concentration de l'hydrate de chloral de $\frac{4}{35.5} = 0.113$ et $\frac{13}{35.5} = 0.366$ molécules milligr. au litre. La valeur de ces chiffres est de nature à faire admettre une influence sensible sur les valeurs des vitesses réactionnelles.

Quand le phénomène se produit rapidement en présence d'un excès de base ou d'un catalysateur, la teneur maximale des ions Cl comporte

Digitized by Google

Le ralentissement considérable, qui produit évidemment une augmentation de la teneur en hydrate de chloral libre, provient peut-être d'une influence de l'hydrate de chloral, qui correspond à celle de l'acétate (voir tableaux XVIII en XIX) et qui dépasse de beaucoup les conséquences de la diminution de la dissociation électrolytique en présence d'un excès de base. Cette diminution en présence d'un excès de base doit diminuer la chute des valeurs trouvées pour la vitesse réactionnelle. Cela doit être également le cas, lorsque la décomposition en formiate et chloroforme, c'est à dire la réaction principale, est accélérée, et que la concentration du système diminue plus vite, ce qui diminue aussi l'intensité des réactions accessoires.

Maintenant que j'ai appris à connaître l'action catalysante des sels neutres et le fait, qu'ils ne modifient pas la nature de la réaction, j'ai eu l'idée de rechercher l'accélération en question sous l'influence de ces sels:

Tableau III.

Addition de $^1/_{30}$ mol. gr. de chlorure de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	8.922	8.922	—
22	8.092	8.092	0.0019
44.2	7.428	7.428	0.0018
102.5	6.106	6.100	0.0016
137	5.436	5.436	0.0016
160.5	5.187	5.187	0.0015
190.5	4.772	4.772	0.0014
		Moyenne:	0.0016.

4 milligr. au litre et est presque toujours moindre; de sorte que la régularité de la réaction monomoléculaire n'est que peu ou pas influencée.

En admettant que probablement cette réaction accessoire n'engendre que $CCl_2OH - CH(OH)_2$, l'excès de base reste le même et la concentration de l'hydrate de chloral est déterminée chaque fois en retranchant de la concentration trouvée de la base, la valeur correspondant à l'excès de la base.

Digitized by Google

Tableau IV.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de nitrate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	8.747	8.747	—
17.5	8.122	8.122	0.0018
39	7.458	7.458	0.0018
59.5	6.834	6.834	0.0018
79.5	6.443	6 443	0.0017
100	6.053	6.053	0.0016
122	5.624	5.624	0.0016
148	5.233	5.233	0.0015
169.5	4.998	4.998	0.0015
		Moyenne :	0.0017.

Le caractère monomoléculaire de la réaction principale devient ainsi bien plus nettement marqué.

Un excès d'hydroxyde de calcium a donné, comme dans le cas des hydroxydes de potassium et de sodium, à la réaction une allure plus rapide, qui a suivi exactement le schéma monomoléculaire.

Tableau V.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	4.667	6.667	—
17	3.691	5.691	0.0060
34.5	2.756	4.756	0.0066
49.5	2.146	4.146	0.0068
64	1.740	3.740	0.0067
80	1.374	3.874	0.0066
97.5	1.089	3.089	0.0065
120.5	0.756	2.756	0.0066
		Moyenne :	0.0065.

Digitized by Google

Tableau VI.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	5.05	7.05	—
16	3.90	5.90	0.0070
35	3.04	5.04	0.0063
55.5	2.22	4.22	0.0064
82	1.48	3.48	0.0065
107	0.99	2.99	0.0066
129.5	0.66	2.66	0.0068
		Moyenne :	0.0066.

D'autres déterminations ont donné comme moyenne 0.0067, 0.0066 et 0.0061.

Quelques déterminations ont été effectuées avec des concentrations plus élevées, mais avec le même excès de base.

Tableau VII.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 20.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 22.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{t}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	9.399	11.399	—
20	6.561	8.561	0.0077
38.5	4.758	6.758	0.0077
56	3.527	5.586	0.0076
75.5	2.586	4.586	0.0074
92.5	1.998	3.998	0.0073
113	1.450	3.450	0.0072
		Moyenne :	0 0075.

Digitized by Google

Tableau VIII.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 30.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 32.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	11.706	13.706	—
16	8.309	10.309	0.0094
32	6.146	8.146	0.0087
47	4.724	6.724	0.0084
62.5	3.517	5.517	0.0083
78	2.741	4.741	0.0081
90	2.051	4.051	0.0084
112.5	1.276	3.276	0.0086
		Moyenne:	0.0086.

On constate donc dans les deux cas une marche régulière de la réaction avec une vitesse plus grande. Cela peut provenir d'une diminution de décomposition hydrolytique du sel, ou d'une diminution du volume de réaction, par laquelle le nombre des chocs des molécules les unes contre les autres augmente dans l'unité de temps. Dans l'inversion du saccharose par les acides on retrouve de même une décomposition plus rapide quand la concentration initiale de la solution de sucre augmente.

L'action des sels [1]) neutres a été trouvée, lors de l'addition d'hydroxyde de calcium, de même espèce et de même ordre, que celle que l'on observe en présence de soude ou de potasse caustique, ainsi que le montrent les chiffres suivants; cette action présente un caractère additif:

---

[1]) Cf.: Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker, von S. Arrhenius, Zeitschr. f. Physik. Chem., 1889, et Spohr Zeitschr. f. Physik. Chem. 1885.

Digitized by Google

Tableau IX.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de formiate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.756	8.756	—
15.5	4.890	6.890	0.0090
31	3.560	5.560	0.0090
50.5	2.340	4.340	0.0091
72.5	1.530	3.530	0.0089
		Moyenne:	0.0090.

Tableau X.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de formiate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.383	8.383	—
23	4.017	6.017	0.0087
41	2.772	4.772	0.0088
57	2.001	4.001	0.0088
72	1.527	3.527	0.0086
		Moyenne:	0.0087.

D'autres déterminations ont donné les moyennes 0.0089 et 0.0093. Il est remarquable, que l'un des produits de la réaction ait une action accélératrice; dans des solutions aussi diluées que celles que j'ai employées, cela ne peut avoir d'influence sensible au commencement de la réaction. Lorsque la concentration descend en dessous de 1, les chiffres exprimant la vitesse réactionnelle commencent à augmenter notablement. J'attribue ce fait à l'action du formiate formé, dont la concentration se rapproche alors de dix fois celle de l'hydrate de chloral; ces chiffres élevés ne sont pas mentionnés dans les tableaux

Digitized by Google

Le même phénomène se produit pour d'autres sels; en général je n'ai pas communiqué ces chiffres trop élevés dans les tableaux. Pour d'autres raisons aussi, ces chiffres ne peuvent être considérés comme donnant l'exacte expression de la vitesse de la réaction principale, lorsque la dissolution atteint un pareil degré de dilution.

Tableau XI.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de chlorure de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.881	8.881	—
17.5	4.806	6.806	0.0088
35	3.436	5.436	0.0086
52.5	2.367	4.367	0.0088
71.5	1.527	3.527	0.0091
		Moyenne:	0.0088.

Tableau XII.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de chlorure de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.539	8.539	—
15	4.857	6.857	0.0086
31.5	3.588	5.588	0.0083
46.5	2.722	4.722	0.0082
62.5	2.014	4.014	0.0082
78	1.541	3.541	0.0081
124.5	0.597	2.597	0.0084
		Moyenne:	0.0083.

D'autres déterminations ont donné les moyennes: 0.0086, 0 0084 et 0.0095. Le chlorure de calcium a été préparé en

Digitized by Google

dissolvant une quantité pesée de carbonate pur que l'on neutralise par de l'acide chlorhydrique dilué, et qui donne par évaporation répétée et calcination une solution à reaction totalement neutre. J'ai aussi traité, dans la suite de mes recherches, 100 c.c. d'acide chlorhydrique normal par un excès de carbonate de calcium, j'ai ensuite filtré, et évaporé pour éliminer tout l'anhydride carbonique.

Tableau XIII.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de nitrate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.180	9.180	—
15	5.119	7.119	0.0098
30	3.789	5.789	0.0092
44.5	2.746	4.746	0.0094
59.5	2.045	4.045	0.0092
74.5	1.542	3.542	0.0090
		Moyenne:	0.0093.

Tableau XIV.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de nitrate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	6.046	8.046	—
15	4.352	6.352	0.0095
30.5	3.251	5.251	0.0088
49.5	2.150	4.150	0.0091
67.5	1.557	3.557	0.0087
82	1.049	3.049	0.0092
98.5	0.710	2.710	0.0094
		Moyenne:	0.0091.

Digitized by Google

D'autres déterminations ont donné comme moyenne 0.0092. Le nitrate a été préparé au moyen d'acide nitrique et de carbonate de calcium de la même manière que pour l'acide chlorhydrique et le carbonate de ce métal.

Tableau XV.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de lactate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	4.820	6.820	—
15.5	3.588	5.588	0.0083
33	2.532	4.532	0.0085
49.5	1.740	3.740	0.0089
64	1.378	3.378	0.0085
80	1.036	3.036	0.0083
96	0.816	2.816	0.0080

Moyenne : 0.0084.

Tableau XVI.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. de lactate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de Ca(OH) = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	5.788	7.788	—
35	2.752	4.752	0 0092
56.5	1.828	3 828	0.0088
76.5	1.344	3.344	0.0083
94.5	0.948	2 948	0.0083
112	0.640	2.640	0.0085

Moyenne : 0.0086.

Digitized by Google

Le lactate de calcium mentionné au tableau XV était un produit de MERCK, celui du tableau XVI provenait d'une fabrique neerlandaise; aucune des deux solutions n'était totalement limpide. Avec un autre produit j'ai obtenu des valeurs un peu plus faibles.

Jusqu'à présent les essais effectués ont montré toujours de l'analogie avec l'inversion catalytique des polysaccharides par les acides. Il est connu, que les sels neutres des acides forts provoquent une accélération de l'inversion et que les sels neutres des acides faibles par contre retardent l'inversion [1]). Il était intéressant d'étudier aussi l'action de ces derniers sels sur la transformation de l'hydrate de chloral; j'ai d'abord étudié l'influence de l'acétate de calcium.

Tableau XVII.

Addition de $^1/_{30}$ mol. gr. d'acétate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.331	9.331	—
47	5.641	7.641	0.0024
70	4.877	6.877	0.0025
92.5	4.183	6.183	0.0026
128	3.489	5.489	0.0025
154.5	2.865	4.865	0.0026
183	2.470	4.476	0.0026
		Moyenne:	0.0025.

[1]) Cf. Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker von S. ARRHENIUS, Zeitschr. f. physik. Chemie 1889 et l'étude de SPOHR sur l'action des sels neutres et de la température sur l'inversion du saccharose par les acides, Journ. f. prakt. Chemie, Bd 32. 1885. (Déjà cité pag. 430).

Digitized by Google

Tableau XVIII.

Addition de $^1/_{20}$ mol. gr. d'acétate de calcium.
Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
» » » de $Ca(OH)_2$ = 12.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.349	9.349	—
19.5	6.593	8.593	0.0024
40.5	5.708	7.708	0 0027
61	5.115	7.115	0.0026
84	4.437	6.437	0.0026
106.5	3.759	5.759	0.0028
130.5	3.336	5.336	0.0026
181.5	2.447	4.447	0.0026
		Moyenne :	0.0026.

D'autres déterminations avec le même sel ont donné les moyennes de 0.0029 et 0.0021. Un produit, obtenu en traitant par de la chaux 100 c.c. d'acide acétique normal jusqu'à réaction alcaline, a conduit, dans les conditions énoncées, pour des concentrations initiales de l'hydrate de chloral = 10 et de la chaux = 12, à une vitesse réactionnelle moyenne de 0.00185.

J'ai examiné toute une série d'échantillons d'acétate de calcium de diverses provenances au point de vue de leur action sur la décomposition de l'hydrate de chloral. J'ai obtenu les résultats les plus divers, en général une accélération; toutefois tous les résultats ont été d'accord avec un schéma monomoléculaire. La cause des divergences observées est facile à trouver; l'acétate de calcium est en effet fortement dissocié hydrolytiquement. Lors de la dessiccation —, je n'ai pas réussi de l'obtenir d'une manière nette sous forme cristalline —, le sel perd de l'acide acétique, de sorte qu'il se produit un excès d'hydroxyde de calcium. Tous les produits avaient ainsi une réaction alcaline beaucoup plus considérable que l'acétate de calcium de Merck, auquel se rap-

Digitized by Google

portent les valeurs mentionnées aux tableaux XVII et XVIII [1]). Quand on prépare l'acétate de calcium en ajoutant de l'acide acétique à l'hydroxyde de calcium ou à un sel commercial, on ne sait pas exactement à quel moment précis le sel normal est formé, car ce dernier, en vertu de la dissociation hydrolytique, présente une réaction alcaline. On pourrait éviter cet inconvénient en employant des quantités équivalentes d'acide acétique et d'eau de chaux, et en ajoutant alors l'excès désiré de cette dernière substance. Le volume du liquide est malheureusement alors trop considérable, et la concentration notablement inférieure à $^1/_{100}$ normale.

On peut parer à cet inconvénient en employant l'hydroxyde de baryum, dont la solubilité est beaucoup plus grande; aussi je compte trancher la question d'une manière définitive, quand j'aurai achevé l'étude de l'action de l'hydroxyde de baryum sur l'hydrate de chloral. Provisoirement je crois pouvoir considérer comme très probable, que l'action de l'acétate de calcium consiste à retarder la décomposition de l'hydrate de chloral par les bases; l'analogie avec l'inversion des polysaccharides est alors également très nette.

J'ai fait les mêmes constatations avec le butyrate de calcium; ce sel perd encore plus facilement de l'acide que l'acétate de calcium. Un produit de Merck a donné, après addition de deux gouttes d'acide acétique à la dissolution, qui présentait alors encore un réaction fortement alcaline, un retard un peu plus grand que celui que j'ai observé avec l'acétate de calcium. Avec tous les autres produits j'ai obtenu des accélérations. Chaque détermination en elle-même a donné des valeurs, qui cadrent avec un schéma monomoléculaire.

---

[1]) Une analyse chimique de ce sel a donné des résultats, qui correspondent assez bien avec ceux que doit donner l'acétate de calcium normal.

Digitized by Google

La nouvelle conception de la transformation de l'hydrate de chloral par les bases se base totalement sur la formation d'un sel; le caractère monomoléculaire de la réaction et le cours de cette réaction dans de differentes circonstances trouvent alors une explication satisfaisante. Il est donc très important d'avoir une démonstration directe de la formation du sel; cela pourrait s'effectuer par la détermination quantitative de l'effet thermique lors du mélange. Mais il semble bien plus rationel d'avoir recours aux procédés électriques. En effet, si l'hydrate de chloral est un acide faible, il doit être dissocié électrolytiquement au moins légérement, et présenter ainsi une faible conductibilité pour le courant électrique. Cette conductibilité doit être d'ailleurs très faible en comparaison de l'hydroxyde de calcium, qui est très fortement dissocié.

Si à présent on mélange les deux solutions et si, comme l'exige l'ancienne hypothèse, les deux produits, hydrate de chloral et hydroxyde de calcium, se trouvent, à l'état non modifié, l'un à côté de l'autre pour disparaître ensuite en même temps par suite de la transformation, il faut que la conductibilité du mélange diffère peu de celle de l'eau de chaux, et diminue notablement à mesure que la concentration de cette dernière diminue; car la conductibilité de l'eau de chaux est beaucoup plus grande que celle du formiate de calcium.

Si au contraire il se forme un sel, il faut que la conductibilité diminue aussitôt après le mélange, jusqu'à la moitié ou au tiers de celle de l'eau de chaux, et puis qu'elle augmente à mesure que le sel de l'hydrate de chloral se transforme en formiate à conductibilité plus élevée. „Durch die Neutralisation fällt die Leitfähigkeit der starken Säuren und Basen, bei ersteren auf weniger als ein Drittel, bei den anderen auf weniger als die Hälfte" [1]). Il y a donc un critérium pour les hypothèses, que j'ai citées.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, Bd. 2, Theil 1, S. 644.

Digitized by Google

J'ai effectué quelques séries de déterminations de la conductibilité de l'eau, de la solution d'hydrate de chloral, de l'eau de chaux et du mélange de ces deux substances, à diverses températures [1]); en général la température ne dépassait pas de beaucoup 0°, et à l'aide de corrections, les résultats ont été rendus comparables. Je ne donne ici, que dans les grandes lignes les résultats d'un seul cas. L'eau avait été distillée de la manière habituelle, et puis une fois après addition d'eau de baryte et de permanganate de potassium, dans un appareil de cuivre muni d'un réfrigérant en étain. La conductibilité de l'eau, que j'ai trouvée égale à 2.5 et 2.4×10^{-6} à 0°.65, n'a pas été retranchée des valeurs, qui suivent. Tous les résultats ci-dessous se rapportent à une température de 0°.65; toutes les solutions étaient $^1/_{100}$ normales. La solution d'hydrate de chloral a donné pour conductibilité spécifique les valeurs 6.57 et 5.73×10^{-6}, la solution du formiate de calcium les valeurs 522.9×10^{-6}, et la solution de l'eau de chaux les valeurs 1372×10^{-6} [2]).

Ces résultats sont concluants; le chiffre obtenu pour l'hydrate de chloral correspond très bien à l'hypothèse d'un acide faible. Le mélange maintenu dans la glace, et dont la température a été déterminée par un thermomètre de Beckmann, a été examiné à des intervalles déterminés au point de vue de la conductibilité; à peu près au même temps j'ai chaque fois opéré sur 100 c.c. de liquide, qui ont été titrés de la manière habituelle par l'eau de baryte.

---

[1]) Les déterminations ont été faites avec l'excellent appareil (rhéostat, pont de Wheathstone, contacts mobiles etc.) que M. van der Plaats a bien voulu mettre à ma disposition.

[2]) Les corrections pour la température de ces solutions de formiate et d'hydroxyde de calcium ont été calculées à l'aide d'une série de déterminations de leur conductibilité éléctrique à différentes températures; je dois ces déterminations à M. van der Plaats.

Digitized by Google

Voici les résultats:

Tableau XIX.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Conductibilité spécifique à 0°.65.
0	452.8×10^{-6}
36	457 "
58	462.8 "
80	467.8 "
103	471. "
116	472.8 "
25 heures	508.2 "

Tableau XX.

Concentration initiale de la solution d'hydrate de chloral = 10.
" " " de $Ca(OH)_2$ = 10.

Temps.	Concentration de la solution d'hydrate de chloral.	Concentration de la solution de $Ca(OH)_2$.	$0.4343\ K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$
0	7.981	7.981	—
21.5	7.269	7.269	0.00190
44	6.709	6.709	0.00172
65.5	6.139	6.139	0.00174
99	5.744	5.744	0.00144
128	5.393	5.393	0.00133
148.5	4.998	4.998	0.00137
173.5	4.692	4.692	0.00133
		Moyenne:	0.00155.

La conductibilité spécifique [1]) a été exprimée en Ohms

[1]) A titre de comparaison je donne ici quelques valeurs de la conductibilité spécifique de quelques bases et de quelques sels. Elles peuvent être calculées et ramenées à la température de 0°.65; pour faire exactement les corrections, les données manquent; on obtient toutefois des résultats

Digitized by Google

dits inverses, la capacité du récipient (électrode) étant divisée par la résistance totale exprimée en Ohms. Les chiffres expliquent suffisamment ce que j'ai trouvé; si les différences de conductibilité des sels étaient plus grandes, on pourrait de la seule modification observée dans la conductibilité du mélange, tirer toute l'explication de la marche de la réaction. La concordance entre la valeur de la conductibilité à la fin de la réaction et celle du formiate est remarquable; surtout

---

approximatifs, lorsque pour chaque degré Celsius on augmente ou diminue de 2.5 proc. la valeur de la conductibilité. Les déterminations ont été faites à 18° ou à 25°.

Formule des substances.	Conductibilité spécifique.	Titre de la solution.	Publié dans:
$CaCl_2$	1032×10^{-6} à 18°	0.01 norm.	Kohlrausch und Holborn Leitvermögen der Electrolyten 1898, p. 161.
$Ca(NO_3)_2$	992×10^{-6} „	0.01	p. 161.
$Ca(C_2H_3O_2)_2$	719×10^{-6} „	0.01	
$Mg(CHO_2)_2$	944×10^{-6} à 25°	0.01	p. 171.
$Ca(OH)_2$	2200×10^{-6} „	0.01	p. 167.
KOH	2280×10^{-6} à 18°	0.01	p. 160.
KNO_3	1181×10^{-6} „	0.01	p. 159.
$KC_2H_3O_2$	940×10^{-6} „	0.01	p. 159.

La plupart des valeurs ci-dessus sont obtenues par interpolation des résultats de déterminations sur des solutions qui diffèrent le moins possible de 0.01 normales. Il peut être utile de comparer ici les chiffres de la conductibilité donnés dans le Zeitschr. f. physik. Chem.; Bd. LI, Heft 6.

Le Dr. Schoorl, lecteur à l'université d'Amsterdam, a consacré dans le Pharm. Weekblad (N°. 8, 25 Fev. 1905) un article à mon étude des transformations de l'hydrate de chloral par les bases; il trouve que mes recherches donnent un aperçu plus précis de la nature de la réaction de l'hydrate de chloral avec les alcalis, que l'influence d'un excès d'alcali et de sels alcalins neutres est incontestable, mais qu'il y a encore quelques points à élucider. Il fait allusion ainsi en égard

Digitized by Google

si l'on songe, que les réactions accessoires sont alors très importantes; il se forme en effet beaucoup d'ions Cl et le reste de l'eau de chaux est certainement complètement transformé en carbonate de calcium.

L'exposé, qui précède, confirme mes hypothèses exprimées dans ma précédente communication au sujet du mécanisme de la réaction en question. Je crois avoir démontré qu'avec une base il se forme un sel de l'hydrate de chloral, qui est fortement dissocié hydrolytiquement. Ce sel subit la dissociation électrolytique; l'ion négatif passe dans le nouvel état d'équilibre en l'ion de l'acide formique et chloroforme. Cette transformation est lente et sa vitisse diminue en raison de l'augmentation de la dissociation hydrolytique, lorsque le sel est à lui-même sans excès de base. S'il y a un excès de base, la dissociation hydrolytique est contrariée et la réaction accélérée, et le caractère monomoléculaire de la réaction apparait complètement. On a donc le schéma suivant:

$$CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{OH} + KOH \rightleftarrows CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{OK} + H_2O.$$

$$CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{OK} \rightleftarrows CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{O-} + \overset{+}{K}.$$

$$CCl_3-\underset{H}{C}<^{OH}_{O-} = CCl_3H + O = \underset{H}{C}-O-.$$

Le temps nécessaire à l'accomplissement de la première phase est pratiquement nul; pour la troisième, c'est la réaction monomoléculaire que l'on mesure.

---

aux résultats de Böttger et de Kötz que j'ai signalés au commencement de mon travail, à la question de savoir si la réaction est monomoléculaire ou bimoléculaire; pour établir la nouvelle conception il croit nécessaire d'établir directement que l'hydrate de chloral forme un sel avec la soude caustique. La discussion des méthodes et des résultats de Böttger et de Kötz, ainsi que mes determinations de la conductibilité répondent au voeu exprimé par le Dr. Schoorl.

Digitized by Google

Il reste maintenant encore à étudier la réaction qui se produit avec l'hydroxyde de baryum, et à faire usage de la plus grande solubilité de cette base pour établir d'une manière définitive l'action retardatrice des sels neutres des acides faibles [1]).

Utrecht, 5 Juin 1905.

---

[1]) La note que Hans et Astrid Euler viennent de publier dans les Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 38 No. 11, p. 2551, parut, lorsque ce mémoire se trouva déjà sous presse. Je ne puis que fixer l'attention sur ce travail, qui porte pour titre „Zur Kenntnis des Formaldehyds und der Formiatbildung", et qui est tout à fait analogue au mien. Comme le remarquent les savants suédois, qui renvoient à ma publication dans le tome 23 de ce Recueil, leurs résultats confirment les miens. en ce qu'ils trouvent que la formaldéhyde a des propriétés acides faibles, et qu'elle forme avec les alcalis des sels, qui sont partiellement hydrolysés en solution alcaline. En supposant, que la dissociation électrolytique de l'hydrate de sodium soit totale, ils admettent la réaction suivante:

$$H_2C{<}^{OH}_{OH} + \overset{+}{Na} + \overset{-}{O}H = H_2C{<}^{\overline{O}}_{OH} + \overset{+}{Na} + H_2O.$$

H. et A. Euler prouvent aussi par voie physico-chimique l'existence dans la solution du sel de la formaldéhyde; dans ce but ils déterminent l'abaissement du point de congélation, la conductibilité électrolytique et la vitesse de saponification des solutions de l'aldéhyde, de l'alcali et de leurs mélanges. Leur interprétation de l'action des alcalis sur la formaldéhyde et la mienne quant à l'action des alcalis sur l'hydrate de chloral correspondent aussi pour ce qui concerne l'état de dissociation hydrolytique dans lequel les sels se trouvent.

Sous plusieurs rapports les résultats de H. et A. Euler ne sont pas comparables aux miens à cause de différences de la nature de la réaction, de température et de concentration. Mes résultats se rapportent à de grandes dilutions, à des rapports déterminés de concentration de base et d'hydrate de chloral te à de basses températures.

Digitized by Google

444.

Recherches expérimentales sur la nature des sucres de quelques glucosides,

PAR *M.* H. TER MEULEN.

Introduction.

Les glucosides sont des corps qu'on peut supposer comme se formant par la combinaison d'un sucre avec une autre substance, sous perte d'eau; le sucre d'un glucoside est donc le sucre que l'on obtient d'un glucoside par un dédoublement hydrolytique. Il y a différentes manières de préparer le sucre: on peut traiter le glucoside avec des acides, des alcalis, quelquefois même avec de l'eau à une température élevée, enfin on peut le soumettre à l'action d'un enzyme. Cependant si le sucre d'un glucoside est hydrolysable lui-même, ces différentes manières de le traiter ne donnent pas le même produit.

Je citerai comme exemple l'hydrolyse de la xanthorhamnine par un enzyme et par un acide. Dédoublé par l'enzyme nommé rhamninase, le glucoside produit de la rhamnétine et du rhamninose:

$$\underset{\text{xanthorhamnine.}}{C_{34}H_{42}O_{20}} + H_2O = \underset{\text{rhamnétine.}}{C_{16}H_{12}O_7} + \underset{\text{rhamninose.}}{C_{18}H_{32}O_{14}}.$$

Ce rhamninose est un triose qui donne une molécule de galactose et deux molécules de rhamnose sous l'action des acides:

$$C_{18}H_{32}O_{14} + 2\,H_2O = \underset{\text{galactose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{rhamnose.}}{2\,C_6H_{12}O_5}.$$

Quand on hydrolyse la xanthorhamnine en chauffant avec un acide dilué on n'obtient pas de rhamninose; les produits de la réaction sont la rhamnétine le galactose et le rhamnose:

$$C_{34}H_{42}O_{20} + 3\,H_2O = C_{16}H_{12}O_7 + 2\,C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Digitized by Google

Ainsi l'on voit que l'hydrolyse va plus loin quand on emploie un acide, que quand on emploie l'enzyme. Ce dernier a fourni le véritable sucre du glucoside, tandis que l'acide l'a aussi hydrolysé en donnant des produits secondaires.

Si le sucre d'un glucoside n'est pas un monose il faut donc éviter l'emploi d'un acide pour le préparer. Quand on obtient p. e. du glucose, du galactose et du rhamnose en traitant la convallamarine avec des acides [1]), la question de la nature du sucre de la convallamarine n'est pas élucidée; il se peut très bien que ce sucre soit un polyose hydrolysable, pouvant produire les monoses susdits.

En étudiant la littérature on remarque qu'on ne connaît le sucre que d'un nombre très restreint de glucosides, et que souvent l'observation que le sucre d'un glucoside devrait être du glucose est insuffisamment prouvée.

C'est à juste titre que M. v. Lippmann dit dans son travail sur les sucres [2]), après l'énumération d'un nombre de glucosides dont le sucre serait du glucose: „Der Beweis, „dass der gebildete Zucker reiner Traubenzucker ist, lässt „aber auch bei den aufgezählten Glycosiden noch mannig„fache Zweifel zu, um so mehr als sogar die, auf Vergleich „der physikalischen und chemischen Eigenschaften beruhen„den Schlussfolgerungen einiger Forscher, später wieder „als unzutreffend bestritten wurden." Après en avoir donné quelques exemples il finit par: „Wie man sieht, bedarf also „dieses ganze Gebiet neuer, gründlicher Durchforschung."

Pour mes recherches je me suis servi d'une nouvelle méthode qui me semble recommandable. D'abord je donnerai le principe de la méthode, ensuite je la mettrai à l'épreuve par son application à quelques glucosides dont nous connaissons le sucre avec certitude, et enfin je donnerai le

---

[1]) Votoček et Vondraček. Ber. D. Chem. Ges. 1903. p. 4372.

[2]) Die Chemie der Zuckerarten. 2me Ed. p. 83.

Digitized by Google

résultat de mes recherches par rapport à quelques glucosides dont le sucre n'était pas connu, ou du moins insuffisamment identifié.

I. Description de la méthode.

La recherche de Croft Hill, par laquelle il était démontré que l'hydrolyse du maltose par la maltase est une réaction réversible, m'avait suggéré l'idée que les dédoublements enzymatiques des glucosides pourraient être réversibles aussi, et qu'ils pourraient donc être représentés ainsi:

$$\text{glucoside} + \text{eau} \rightleftharpoons \text{sucre} + \text{corps non-sucré.}$$

Si cette supposition était juste, et si la formule $C = \frac{a_1\ a_2}{b_1\ b_2}$ était applicable, le dédoublement d'un glucoside par un enzyme serait moins complet si l'on ajoutait d'avance un des produit du dédoublement, toutes les autres conditions étant égales.

Cela m'a donné l'idée de déterminer le sucre d'un glucoside de la manière suivante:

On verse dans un certain nombre de flacons des quantités égales de glucoside, d'eau et d'enzyme, et aussi des quantités égales de sucres différents; on maintient les flacons à une température constante, et après que l'équilibre ait été atteint on détermine d'une manière quelconque à quel degré le glucoside a été dédoublé, dans chacun des flacons. On peut s'attendre à trouver l'hydrolyse également avancée dans tous les flacons, excepté dans celui qui contient le sucre identique à celui qui est formé par le dédoublement du glucoside. Avant tout il fallait obtenir la certitude que les réactions enzymatiques sont réversibles.

Tammann [1]) qui a étudié en détail l'action des enzymes a fait l'observation, que ces hydrolyses ne se passent pas

---

[1]) Zeitschr. Physik. Chem. III 1889, p. 25. et Zeitschr. Physiol. Chem. 1892, p. 271.

Digitized by Google

quantitativement, et que la limite atteinte dépend de la concentration et de la température, mais il n'attribue pas ce fait à la réversibilité.

Plus tard Croft Hill [1]) a prouvé la réversibilité d'une réaction enzymatique: la maltase, qui hydrolyse le maltose en produisant deux molécules de glucose, peut au contraire dans une solution concentrée de glucose, former un biose qu'il prit d'abord pour du maltose, mais qu'il reconnut plus tard pour un mélange d'un nouveau biose, qu'il appela révertose [2]), et de maltose; cette dernière observation ne change rien à la preuve de la réversibilité, la révertose étant, elle aussi dédoublée en glucose par la maltase, en solution diluée.

Emmerling [3]) a trouvé un autre effet synthétique de la maltase; Fischer ayant démontré que la maltase dédouble l'amygdaline en donnant du glucose et un nouveau glucoside, l'amygdonitrile-glucoside, le premier a fait la découverte que cet enzyme, dans une solution concentrée des deux produits de dédoublement, régénère l'amygdaline.

Récemment les exemples se sont multipliés; la production de butyrate d'éthyle par l'acide et l'alcool, sous l'influence du ferment pancréatique [4]); la formation d'éthers de la glycérine et des acides gras ou des acides inorganiques en présence de la sérolipase [5]); le glucose et le galactose se combinant sous l'influence de la lactase du kéfir pour former l'isolactose [6]); tandis que Pottevin [7]) a fait connaître la synthèse de la mono-oléine, résultant de l'acide oléique et de la glycérine, par le ferment du pancréas.

Ainsi il est hors de doute que plusieurs dédoublements

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1898. p. 634.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1903. p. 578.
[3]) Ber. D. Chem. Ges. 1901. p. 3810.
[4]) Kastle et Loevenhart. American Chem. Journ. 26 (1901) p. 533.
[5]) Hanriot. Comptes rendus 1901 I p. 212.
[6]) Fischer et Armstrong. Ber. D. Chem. Ges. 1902. p. 3144.
[7]) Comptes rendus. 1903 I p. 1152.

Digitized by Google

enzymatiques soient réversibles, quoiqu'il puisse s'en trouver peut-être qui ne le soient guère ou pas.

Lorsque j'entrepris mon investigation, la premiére observation de Croft Hill seule était connue, et il fallait me procurer encore plus de sûreté au sujet de la réversibilité. Pour cela je n'ai pas essayé de réaliser la synthèse des glucosides de leurs produits de dédoublement, mais j'ai étudié l'effet de ces derniers sur la décomposition de leurs glucosides. Si la réaction hydrolytique était entravée en ajoutant à la solution du glucoside un des produits de dédoublement, la réversibilité, à mon opinion, eût été prouvée, pourvu que — et c'est une condition essentielle — ce produit n'agît pas comme poison sur l'enzyme.

On sait que la partie non-sucrée de plusieurs glucosides est nuisible aux enzymes; le bisulfate de potassium de la sinigrine, l'aldéhyde benzoïque et l'acide cyanhydrique de l'amygdaline sont plus ou moins toxiques pour les enzymes; de même la saligénine (alcool o. oxybenzylique) de la salicine entrave fortement la décomposition de la xanthorhamnine par la rhamnase.

Supposons qu'on ajoute de l'acide cyanhydrique à une solution d'amygdaline qui soit en train d'être décomposée par de l'émulsine, et qu'on observe un ralentissement de la réaction; il serait prématuré de conclure que le dédoublement de l'amygdaline est une reaction réversible; au contraire on aurait le droit d'attribuer ce dédoublement moins complet à la toxicité de l'acide cyanhydrique. A cause de cela j'ai choisi les sucres comme produits de dédoublement qui seraient à ajouter; on pouvait s'attendre à ce qu'ils ne fussent pas toxiques et mes recherches ont prouvé la justesse de cette supposition.

Je me suis donc posé la question suivante. Quand, à la solution d'un glucoside qui sera décomposé par un enzyme, on ajoute préalablement le sucre qui se forme par l'hydrolyse, le dédoublement sera-t-il moins complet qu'il ne le serait dans les mêmes conditons, sauf l'addition de sucre

Digitized by Google

Pour un seul glucoside, l'amygdaline, on avait étudié cette influence. TAMMANN [1]) a trouvé qu'en ajoutant du glucose le dédoublement de ce glucoside est quelque peu entravé. On ne peut pas se fier complètement à ce résultat, le degré de dédoublement ayant été déterminé par le dosage de l'acide cyanhydrique après distillation. Or, TAMMANN lui même nous montre que, dans une solution diluée, l'acide cyanhydrique, sous l'influence de l'émulsine, subit un changement, inexpliqué du reste, qui empêche le dosage exact, une quantité de 5 à 50 pour cent du total ayant disparu en 24 heures, selon la température et la concentration.

Quant aux glucosides qui pourraient me servir pour prouver l'exactitude de ma méthode, le choix était très restreint. Je devais me servir de glucosides dont le sucre était bien connu, et par préférence de glucosides ne fournissant pas le même sucre. Je choisis la xanthorhamnine qui fournit du rhamninose, et la salicine et l'amygdaline dont on sait que le sucre est le d-glucose.

Recherches sur le dédoublement de la xanthorhamnine en présence de différents sucres.

La xanthorhamnine est le glucoside qui se trouve e. a. dans les graines de Rhamnus infectoria. Il se dissout facilement dans l'eau et est dédoublé par l'enzyme rhamninase en rhamnétine, une méthylquercétine d'une belle couleur jaune, insoluble dans l'eau, et en sucre rhamninose. On peut suivre aisément la marche de l'hydrolyse du glucoside par le pesage de la rhamnétine sur un filtre taré. Quoique la xanthorhamnine soit connue depuis longtemps, il régnait jusqu'à ces derniers temps de l'incertitude sur la nature de son sucre. GELLATLY [2]) le décrit comme glucose, SCHÜTZENBERGER [3]) comme un sirop épais, incristallisable et très

[1]) v. la note p. 446.
[2]) Edinb. New Phil. Journ. 7, p. 252. et Chem. Centralbl. 1858. p. 477.
[3]) Ann. Chim. Phys. [4] 15, p. 118. et Bull. Soc. Chim. 1868. 10, p. 179.

Digitized by Google

hygroscopique, STEIN [1]) comme une masse gommeuse sans saveur, et LIEBERMANN et HÖRMANN [2]) comme une substance bien cristallisable, le rhamnose ou l'isodulcite.

Ces derniers savants ont raison en ce qu'on peut voir se former du rhamnose, en décomposant une solution de xanthorhamnine par un acide et en évaporant le liquide duquel on a séparé la rhamnétine; des deux sucres présents le rhamnose se prend en cristaux, tandis que le galactose reste dans l'eau-mère. Pourtant ces deux sucres ne sont que des produits secondaires; le vrai sucre de la xanthorhamnine est le rhamninose $C_{18}H_{32}O_{14}$; c'est TANRET [3]) qui le premier a obtenu ce sucre, en hydrolysant le glucoside par la rhamninase.

Ne pouvant me procurer de la xanthorhamnine dans le commerce, je l'ai préparée selon LIEBERMANN et HÖRMANN [4]) en traitant les graines pulvérisées avec de l'alcool bouillant; cette préparation n'offre pas de difficultés. Le produit brut étant purifié par des recristallisations dans l'alcool, le glucoside pur se présente sous forme d'aiguilles jaunes microscopiques.

J'ai pris pour formule $C_{34}H_{42}O_{20}$ en additionnant les formules de la rhamnétine et du rhamninose, et en déduisant une molécule d'eau; le glucoside a deux molécules d'eau de cristallisation. Le rendement en rhamnétine en cas d'hydrolyse complète s'accorde avec cette supposition.

J'ai préparé le rhamninose selon TANRET en dédoublant le glucoside avec de la rhamninase; j'obtins le sucre sous forme d'une masse amorphe, d'une couleur brun-clair; en le mettant à tour de rôle dans une étuve à 100° et dans un exsiccateur à vide je l'ai séché complètement, ce qui permit de le réduire en poudre. Je n'ai pas réussi à le cristalliser.

---

[1]) Journ. Prakt. Chem. 1869. **106**, p. 5.
[2]) Lieb. Ann. **196**, p. 323.
[3]) Comptes rendus **129**, p. 725.
[4]) Lieb. Ann. **196**, p. 307.

Digitized by Google

La rhamninase, l'enzyme des graines, peut être obtenue en traitant les graines broyées avec de l'eau, et en ajoutant de l'alcool à la liqueur filtrée; j'ai préféré la préparer sous une forme moins pure, mais plus facile à manier; d'abord j'ai laissé les graines en contact avec de l'eau tiède afin d'hydrolyser la majeure partie du glucoside; ensuite j'ai ajouté de l'alcool sans filtrer, et j'ai lavé la masse avec de l'alcool dilué pour éliminer le sucre et le glucoside non-dédoublé; enfin la masse fut pressée et séchée à une température modérée. De cette manière j'obtins un produit très actif, qui cède la rhamninase à de l'eau froide ou tiède. En filtrant, on obtient une solution claire de l'enzyme, et ne contenant ni sucre ni glucoside. A l'aide des produits décrits ci-dessus j'ai pu faire l'expérience suivante.

Quatre flacons, renfermant une solution de xanthorhamnine et de sucre, furent mis dans un bain-marie à 38°; chaque flacon contenait 2.015 gr. de xanthorhamnine ($\frac{1}{400}$ gr. mol.); on avait ajouté en outre au premier 11.8 gr. de rhamninose ($\frac{1}{40}$ gr. mol.), au second 11.8 gr. de glucose, au troisième 11.8 gr. de saccharose, tandis que le quatrième n'avait pas reçu d'addition de sucre; le contenu de tous les flacons était dissous dans de l'eau à faire 100 c. c.

Après quelque temps je versai dans chaque flacon 10 c. c. d'une solution filtrée de rhamninase (5 gr. d'enzyme traités avec 100 c. c. d'eau pendant une heure et demie à 38°), et je les agitai bien. De temps en temps je prenais — en ayant soin de bien agiter préalablement — de chaque flacon un peu plus de 10 c. c. que je refroidissais immédiatement à 15°; puis j'en prenais au moyen d'une pipette 10 c. c. que je filtrais par un filtre taré; le précipité était bien lavé à l'eau et séché à 105°. C'est ainsi que je pus doser la quantité de rhamnétine, qui est suspendue dans 10 c. c. de la solution renfermée dans les flacons. Si l'hydrolyse est complète, 10 c. c. doivent produire 71 8 m.gr. de rhamnétine.

Digitized by Google

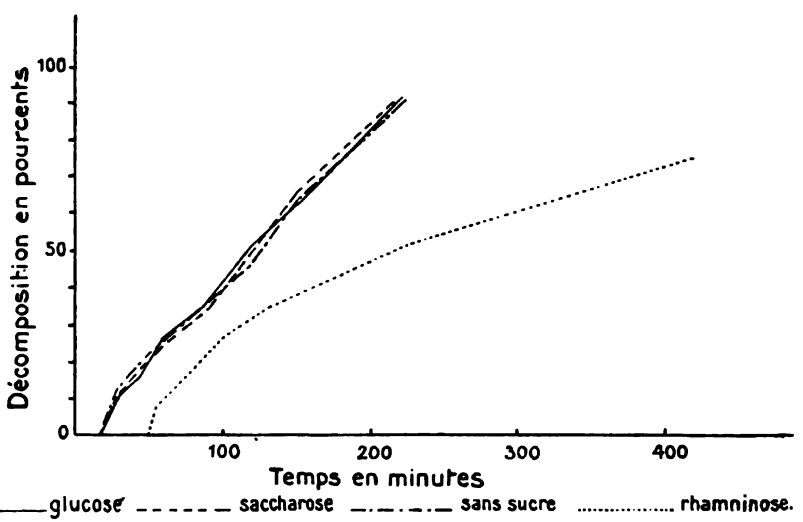
La table suivante donne les résultats obtenus:

Table I.

Sucre ajouté.

Minutes.	Rhamninose.		Glucose.		Saccharose.		Sans sucre.	
	m.gr. de rhamnétine	dédoubl. en %	m.gr. de rhamnétine	dédoubl. en %	m.gr. de rhamnétine.	dédoubl. en %	m gr. de rhamnétine.	dédoubl. en %
30	0		7.5	10.4	7.8	10.9	9.0	12.5
45	0		11.2	15.6	12.4	17.3	13 2	18.4
50	léger trouble							
55	5.6	7.8						
60	—		18.5	25.8	17.7	24.6	16.9	23.6
70	9.5	13.2						
90	—		24.9	34.7	23.5	32.8	24.7	34.4
100	18.7	26.0						
120	—		36.9	51.4	35.5	49.5	34.1	47.5
135	25.3	35.2						
150	—		44.5	62.0	46 6	65.0	44.9	62.5
225	36.6	51.0	65.8	91.7	66.0	92.0	64.4	89.7
420	54.0	75.2						
24 heures	71.1	100	72.2	100	71.8	100	71.7	100

Voici la représentation graphique de ces chiffres:



Digitized by Google

On voit dans ce tableau que les lignes qui représentent le dédoublement du glucoside dans les liqueurs contenant le glucose et le saccharose et dans la liqueur non-sucrée, ont à peu près le même cours, tandis que la ligne du rhamninose a une tout autre direction. Pourtant après 24 heures le dédoublement est complet dans tous les flacons; non seulement les chiffres de la rhamnétine sont égaux — en tenant compte des erreurs d'observation — mais aussi la liqueur filtrée ne se colora plus en vert avec une solution de chlorure ferrique, ce qui serait le cas s'il y avait encore des traces de xanthorhamnine.

Ce dédoublement complet s'explique par l'insolubilité presque totale de la rhamnétine. Dans la formule $a_1 = c \frac{b_1 b_2}{a_2}$ a_1 représente la concentration du glucoside et b_2 celle de la rhamnétine, à l'état d'équilibre; on voit que si b_2 est presque zéro, a_1 doit également être très minime.

Cette expérience nous apprend que, pour étudier l'action de différents sucres sur l'hydrolyse de la xanthorhamnine, il faut déterminer le degré de dédoublement avant que l'équilibre ne soit atteint. J'en tins compte en faisant l'expérience suivante.

Dix flacons contenaient chacun 1.0075 gr. de xanthorhamnine, 5.9 gr. de sucre, 45 c.c. d'eau et 5 c.c. d'une solution d'enzyme; je les mis dans un bain-marie à 34°. Après deux heures et demie et vingt-quatre heures je dosai la quantité de rhamnétine dans 10 c.c. de la manière indiquée ci-dessus. En cas de dédoublement complet 10 c.c. doivent produire 79 m.gr. de rhamnétine.

Digitized by Google

Table II.

Sucre ajouté.	Après 2 h. et ½.		Après 24 heures.	
	m.gr. de rhamnétine.	dédoubl. en %.	m.gr. de rhamnétine.	dédoubl. en %.
1 glucose	43.5	55.1	80.0	100
2 lévulose	43.8	55.5	79.2	—
3 galactose	43.8	55.5	79.8	—
4 rhamnose	43.4	55.0	79.3	—
5 sans sucre	44.8	56.6	79.6	—
6 saccharose	44.9	56.8	79.9	—
7 lactose	44.8	56.7	79.7	—
8 maltose	44.2	56.0	79.9	—
9 raffinose	44 7	56.6	79.9	—
10 rhamninose	30.8	39.0	79.0	—

Le seul sucre qui ralentisse l'hydrolyse est le rhamninose. On remarque que le glucose n'a aucune influence, tandis qu'il entrave, comme on le verra plus tard, très fortement l'hydrolyse des glucosides dérivés du glucose.

Recherches sur le dédoublement de la salicine et de l'amygdaline en présence de différents sucres.

J'ai choisi la salicine et l'amygdaline parce que leur sucre est bien connu et qu'ils se prêtent aisément à un dosage. Leur sucre est le d. glucose ainsi que l'a constaté Schmidt [1]); il est vrai que Hesse [2]) a émis des doutes quant au sucre de la salicine, mais les recherches de von Lippmann [3]), qui démontrèrent l'identité du sucre de la populine avec le d. glucose, prouvèrent en même temps que le sucre de la salicine est du d. glucose, la populine étant un dérivé benzoylique de la salicine.

J'ai déterminé des manières suivantes le degré de dédoublement de la salicine et de l'amygdaline.

[1]) Lieb. Ann. **119**, p. 97 et 100.
[2]) Lieb. Ann. **176**, p. 112.
[3]) Ber. D. Chem. Ges. 1879, p. 1648.

Digitized by Google

La salicine produit, sous l'action de l'émulsine, de la saligénine (alcool o. oxybenzylique) et du glucose:

$$\underset{\text{salicine.}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{d. glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{saligénine.}}{C_7H_8O_2}.$$

La saligénine se dissout facilement dans l'éther, tandis que la salicine y est insoluble; on peut donc les séparer par ce dissolvant. Au moment où l'on veut déterminer la quantité de salicine dédoublée, on détruit l'enzyme en faisant passer un courant de vapeur par la solution; ensuite on laisse refroidir et l'on épuise le liquide avec de l'éther. Celui-ci est chassé à une température peu élevée et le résidu, après avoir été séché dans le vide, est repris par de l'éther sec; c'est ainsi qu'on élimine les traces de salicine et de sucre qui ont accompagné la saligénine. Finalement on chasse l'éther, on sèche dans le vide et on pèse la saligénine.

Dans mes expériences avec l'amygdaline j'ai employé la méthode de Ripper [1]) pour doser l'aldéhyde benzoïque qui prend naissance quand l'amygdaline est hydrolysée. Cette méthode est basée sur le fait que les aldéhydes forment avec le bisulfite de potassium des combinaisons qui ne sont pas attaquées par l'iode.

De la liqueur contenant l'amygdaline dédoublée je chassai l'aldéhyde benzoïque au moyen de vapeur d'eau, et je la recueillis dans un flacon refroidi par de la glace; ensuite j'ajoutai au distillatum une certaine quantité de solution de bisulfite de potassium titrée, et je bouchai le flacon après l'avoir rempli avec de l'eau Après une heure je déterminai l'excès de bisulfite au moyen d'iode $\frac{N}{10}$. Le titre du bisulfite était contrôlé avant chaque série de déterminations.

Quand on examine l'action de l'émulsine en présence et dans l'absence de glucose, on remarque qu'au commencement tout se passe comme on s'y attendait; dans les solutions qui ne contiennent pas de glucose la vitesse de la

[1]) Zeitschr. Anal. Chem. 1902, p. 61. Monatshefte f. Chem. 21, p. 1079.

Digitized by Google

réaction est plus grande que dans les autres. Mais après quelque temps on observe un fait inattendu: l'hydrolyse dans la liqueur non-sucrée cesse, tandis qu'elle continue dans l'autre.

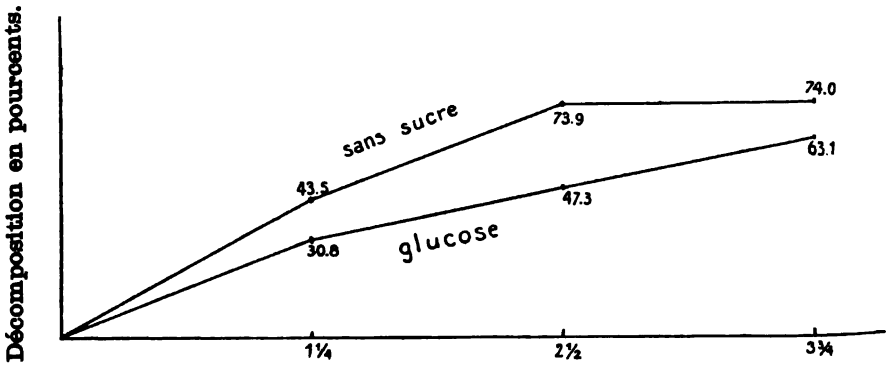
Voici par exemple le résultat d'une expérience avec la salicine:

Deux flacons, qui contenaient chacun 2.002 gr. de salicine (0.007 gr.-mol.) sur 130 c.c. d'eau — tandis qu'à l'un d'eux on avait ajouté 12.6 gr. de glucose (0.07 gr.-mol.) — furent placés dans un bain-marie à 45°; quand le contenu eut pris la température du bain on introduisit dans chaque flacon 10 c.c. d'une solution d'émulsine, préparée en traitant un gramme d'amandes douces, dégraissées et finement pulvérisées, avec 100 c.c. d'eau et en filtrant.

De temps en temps on déterminait dans 20 c.c. de la solution la quantité de saligénine de la manière décrite ci-dessus. Voici les résultats obtenus:

Table III.

Heures.	Flacon conten. d. glucose.		Flacon sans glucose.	
	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.
1¼	38.2	30.8	54.0	43.5
2½	58.7	47.3	91.6	73.9
3¾	78.2	63.1	91.8	74.0



Digitized by Google

On voit qu'après deux heures et demie l'hydrolyse dans le flacon sans sucre a cessé, tandis qu'elle continue régulièrement dans l'autre.

Après un temps plus long encore on observe le fait étrange, que le degré de dédoublement dans le flacon contenant le glucose surpasse celui de l'autre flacon. C'est surtout en opérant à une haute température que ce phénomène se produit.

Voici le résultat de quelques investigations à cet égard:

Expérience avec la salicine. Je préparai les solutions suivantes:

A. 3.003 gr. de salicine, 30 c.c. d'une solution d'émulsine (1 gr. d'amandes sur 100 c.c. d'eau) et de l'eau à faire 210 c.c.

B. 3.003 gr. de salicine, 30 c.c. de la même solution d'émulsine, 18.9 gr. de glucose et de l'eau à faire 210 c.c.

Je plaçai dans un thermostat à 51° quatre flacons contenant chacun 20 c.c. d'A et quatre flacons avec 20 c.c. de B, et dans un bain-marie à 11° cinq flacons avec 20 c.c. d'A et cinq flacons avec 20 c.c. de B.

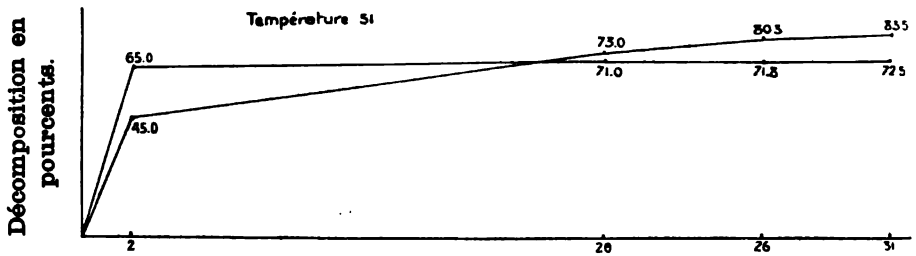
Dans chaque flacon A il y avait donc 0.286 gr. de salicine (0.001 gr. mol.); dans chaque flacon B il y en avait autant et en outre 1.80 gr. de glucose (0.01 gr. mol.)

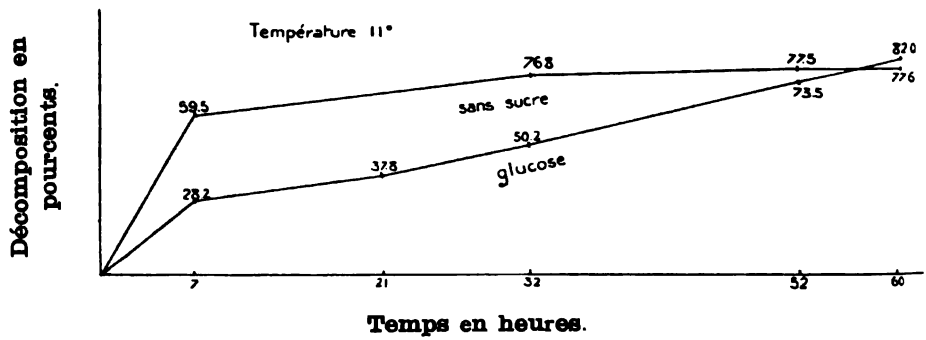
Voici les résultats obtenus.

Table IV. Température 51°.

Heures.	Avec du glucose.		Sans glucose.	
	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.	m.gr. de saligénine.	dédoubl. en %.
2	55.8	45.0	80.4	65.0
20	90.4	73.0	88.8	71.0
26	99.5	80.3	89.0	71.8
31	103.4	83.5	90.0	72.5
Table V.	Température 11°.			
7	34.9	28.2	73.5	59.5
21	46.8	37.8	échoué	
32	62.3	50.2	95.4	76.8
52	91.1	73.5	96.0	77.5
60	101.7	82.0	96.2	77.6

Digitized by Google





Expérience avec l'amygdaline. Je préparai les deux solutions suivantes:

A. 2.044 gr. d'amygdaline et 28.8 gr. de glucose avec de l'eau à faire 200 c.c., et 50 c.c. d'une solution d'émulsine (1 gr. d'amandes sur 100 c.c. d'eau).

B. 2.044 gr. d'amygdaline, de l'eau à faire 200 c.c., et 50 c.c. la même solution d'émulsine.

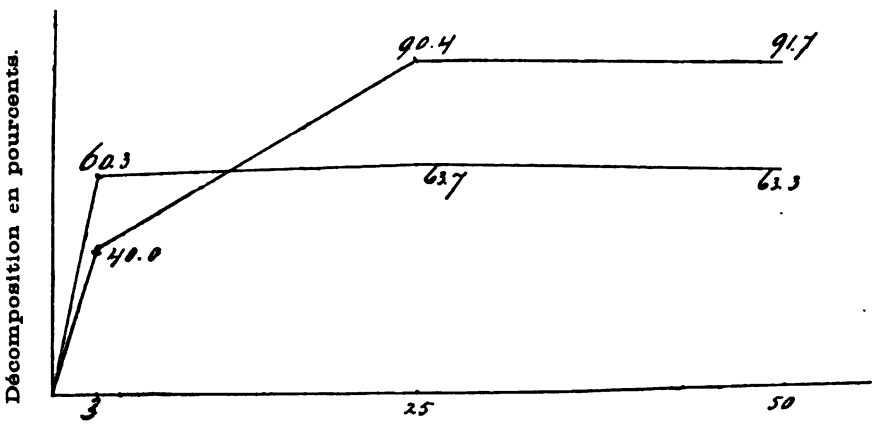
Trois flacons contenant chacun 50 c.c. d'A et trois flacons contenant chacun le même volume de B. furent placés dans un thermostat à 51°. Dans tous les flacons se trouvaient donc 0.4088 gr. d'amygdaline (0 0008 gr. mol.), et dans les flacons A en outre 5.76 gr. du glucose (0.032 gr. mol.).

La table suivante donne le résultat:

Digitized by Google

Table VI.

Heures.	Avec du glucose.		Sans glucose.	
	m.gr. d'aldéh. benzoïque.	dédoubl. en %.	m.gr. d'aldéh. benzoïque.	dédoubl. en %.
3	33.9	40.0	51.1	60.3
25	76.6	90.4	54.0	63.7
50	77.9	91.7	53.7	63.3



Ces expériences démontrent qu'au commencement la vitesse de l'hydrolyse est plus grande dans la solution sans glucose que dans l'autre, mais que vers la fin de la réaction l'hydrolyse est plus complète dans la liqueur sucrée.

Quelle est la cause de ce phénomène? Quand l'hydrolyse cesse dans la liqueur non sucrée, il ne peut pas y avoir d'équilibre chimique, car, si ceci était le cas, il y aurait aussi équilibre à un même degré d'hydrolyse dans la liqueur sucrée.

Si l'hydrolyse cesse, c'est parce que l'enzyme est détruit plus vite dans la solution qui ne contient pas de sucre.

Tous les enzymes sont détruits plus ou moins vite en solution aqueuse; très lentement quand la température est basse, et d'autant plus vite que la température est plus

Digitized by Google

élevée; en ajoutant du glucose on ralentit cette destruction. Dans l'expérience avec la salicine à 51° l'émulsine était encore active après 10 heures dans la solution sucrée; dans l'autre elle était déjà détruite, fait prouvé en ajoutant de la salicine en poudre, ce qui n'augmente pas la saligénine. Si l'enzyme avait été encore actif, au moins une partie de la salicine ajoutée aurait dû être hydrolysée. De la même manière j'ai pu démontrer, que dans l'expérience avec l'amygdaline l'émulsine était encore active dans la solution sucrée, lorsqu'elle était déjà détruite dans l'autre.

Ce n'est pas seulement le glucose qui préserve l'émulsine; d'autres sucres en font autant.

En voici un exemple.

Quatre flacons, contenant chacun 0.511 gr. d'amygdaline, 17.2 gr. de sucres différents, 50 c. c. d'eau et 10 c. c. d'une solution d'émulsine furent mis dans un thermostat à 51°, ainsi qu'un cinquième flacon ne contenant pas de sucre. Après 22 heures je déterminai la quantité d'aldéhyde benzoïque formée:

Table VII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'aldéhyde benzoïque.	dédoublemont en %.
1. Glucose	91	86
2. Lévulose	93	88
3. Galactose.	100	94
4. Lactose	88	83
5. Sans sucre	46	43

Ces expériences prouvent que l'émulsine ne perd pas aussi vite son action dans une solution contenant du sucre que dans une solution non-sucrée.

Il paraît que c'est une propriété générale des enzymes; on sait que la diastase de l'orge germée résiste mieux à une température élevée quand elle agit sur de l'amidon, et qu'elle est donc en présence de maltose, que quand on la chauffe en solution aqueuse. Le saccharose a un même effet

Digitized by Google

sur la sucrose, ainsi que l'ont démontré O. Sullivan et Tompson [1]).

On aurait pu s'attendre à trouver dans les flacons 2, 3 et 4 (v. la table VII) des quantités d'aldéhyde benzoïque égales entre elles, et un peu supérieures à celle du flacon 1. Cela aurait probablement été le cas si l'émulsine avait gardé sa force primitive; mais l'enzyme a été affaiblie par le chauffage, et puisque nous ne connaissons pas les lois qui régissent ce phénomène, nous ne pouvons pas tirer de conclusions de l'état final.

Ce qui précède nous apprend donc que, quand on veut étudier l'action de différents sucres sur la marche de l'hydrolyse d'un glucoside, il ne faut pas attendre que la réaction ait cessé, mais qu'au contraire il faut examiner les résultats après un temps assez court, pour que l'enzyme ne soit pas affaiblie d'une façon appréciable.

Quand on se tient à cette règle, on obtient avec l'amygdaline et la salicine des résultats très satisfaisants, ainsi qu'on peut le voir par les expériences suivantes:

Expérience avec l'amygdaline. Chaque flacon contenait 0.511 gr. d'amygdaline, 7.2 gr. de sucre, 50 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine (1 gr. d'amandes sur 100 c.c. d'eau). La température était de 51°, la durée de l'hydrolyse de trois heures et demie.

Résultat:

Table VIII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'aldéhyde benzoïque.	dédoublement en %.
Galactose.	66.5	62.7
Lévulose.	65.3	61.6
Saccharose.	65.5	61.8
Maltose.	65.6	61.9
Rhamninose.	63.5	60.0
Sans sucre.	64.7	61.0
Glucose.	38.0	35.9

[1]) Duclaux. Traité de microbiologie II p. 186.

Digitized by Google

Expérience avec la salicine. Dans chaque flacon il y avait 0.286 gr. de salicine, 3.6 gr. de sucre, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. de la même solution d'émulsine. Température 20°, durée 18 heures.

Résultat:

Table IX.

Sucre ajouté.	m.gr. de saligénine.	dédoublement en %.
Lévulose.	100.3	80.9
Saccharose.	100.9	81.4
Galactose.	100.5	81.0
Sans sucre.	101.5	81.9
Glucose.	62.6	50.5

Les expériences qui précèdent nous ont donc montré que la vitesse de l'hydrolyse de la xanthorhamnine est ralentie par le rhamninose et celle de l'amygdaline et de la salicine par le glucose, tandis que le glucose n'a pas d'influence sur l'hydrolyse de la xanthorhamnine, ni le rhamninose sur celle de l'amygdaline.

Il nous est donc permis de conclure que la vitesse de l'hydrolyse d'un glucoside est seulement ralentie par le sucre identique à celui qu'il contient lui-même, et nous pouvons donc employer ce phénomène pour la recherche des sucres des glucosides.

Nos expériences n'ont pas prouvé que la formule $C \frac{a_1 \; a_2}{b_1 \; b_2}$ soit applicable à l'hydrolyse des glucosides, mais ceci n'était pas nécessaire pour notre but. Cependant la reversibilité des dédoublements enzymatiques des glucosides est rendu très probable, parce qu'elle explique d'une manière simple le ralentissement de l'hydrolyse quand on ajoute le sucre du glucoside.

Digitized by Google

II. Applications.

D'après la méthode que je viens de décrire j'ai examiné les glucosides suivants: l'esculine, l'arbutine, la coniférine, l'indican, la sinigrine et quelques glucosides contenant des sénévols et qui n'ont pas encore été obtenus à l'état pur, tels que les glucosides des feuilles de Cochléaria officinalis, du cresson alénois, des graines de colza et de Barbarea praecox.

J'ai préparé moi-même les glucosides contenant des sénévols et l'indican; j'ai acheté les autres chez M. M. Schuchardt ou Merck et je les ai purifiés avant de les employer, si c'était nécessaire. J'ai pris soin d'employer des sucres très purs; ils devaient surtout ne pas contenir d'alcool, ce qui aurait pu arriver après les recristallisations. Le glucose était à l'état anhydre, avec un point de fusion à 146°; je le préparai d'après Soxhlet [1]); le mannose cristallisé était tiré de noix angleuses [2]).

Les monographies [3]) traitant les glucosides donnent très complètement la littérature; je me bornerai donc à citer ce qui est strictement nécessaire.

L'esculine est un glucoside qui se trouve e. a. dans l'écorce du marronnier d'Inde; l'émulsine la dédouble en produisant de l'esculétine et un hexose:

$$\underset{\text{esculine.}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = \underset{\text{esculétine.}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{hexose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Rochleder et Schwarz [4]) qui ont étudié ce sucre ont trouvé qu'il est fermentescible, qu'il réduit la liqueur de Fehling et qu'il fond à 100°; d'après ces auteurs sa saveur serait plus sucrée que celle du d-glucose. D'après Zwenger [5]) le sucre fond à 100° et a toutes les propriétés du glucose

---

[1]) Tollens. Handbuch der Kohlenhydrate I. p. 39.
[2]) Lobry de Bruyn. Voir ce Recueil XV. p. 221.
[3]) Jacobsen. Die Glycoside. van Rijn. Die Glycoside.
[4]) Lieb. Ann. 87, p. 186 et 88, p. 356.
[5]) Lieb. Ann. 90, p. 76.

Digitized by Google

ordinaire; cependant il ne mentionne pas celles qu'il a examinées. SCHUNCK et MARCHLEWSKI [1]) trouvèrent pour le point de fusion de l'osazone 205—206° et conclurent que le sucre était identique au d-glucose; cette observation ne donne pas de certitude complète; non seulement les osazones du d-mannose et du d-fructose sont identiques à celles du d-glucose, mais il se peut très bien qu'il y ait des hexoses inconnus jusqu'ici, dont l'osazone ait un point de fusion à peu près égal.

Aussi ne faut-il pas oublier que le point de fusion d'une osazone est très-variable avec la vitesse du chauffage [2]); SCHUNCK et MARCHLEWSKI [3]) ont d'ailleurs eux-mêmes fait la remarque, que le pt. d. fus. d'une osazone n'est pas suffisant pour déterminer un sucre.

Avant de m'occuper du sucre de l'esculine je devais trouver un moyen de doser l'esculétine dans une solution contenant en même temps l'esculine; je ne pouvais me servir d'une différence de solubilité, puisque les deux substances se dissolvent facilement dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide et pas du tout dans l'éther. Leur action sur l'acétate de plomb permet cependant de les séparer l'esculine n'agit pas, l'esculétine au contraire produit un précipité jaune d'esculate de plomb, insoluble dans l'eau et l'alcool et ayant, après avoir été séchè à 100°, la formule $C_9H_4O_4Pb$ [4]).

Je fis l'expérience avec l'esculine de la manière suivante: quatre flacons, qui contenaient chacun 0.188 gr. d'esculine, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 3 % — trois de ces flacons contenaient en outre 5.4 gr. de sucre — furent bien bouchés et agités pendant deux heures dans un bain-marie à 41°. Après ce temps j'introduisis de la vapeur

---

[1]) Lieb. Ann. **278**, p. 349.

[2]) V. p. ex. VAN LOOKEREN CAMPAGNE. Landw. Versuchsstat XLV p. 197 et la note à p. 198.

[3]) V. la note Lieb. Ann. **278**, p. 353.

[4]) WÜRTZ. Dict. d. Chim. I, p. 1260.

Digitized by Google

d'eau dans les flacons pour détruire immédiatement l'enzyme; ensuite le contenu fut rapidement refroidi pour ne pas laisser de temps à l'esculétine de cristalliser, et j'ajoutai à chaque flacon 10 c.c. d'une solution d'acétate de plomb d'environ 10 %. Le composé plombique de l'esculétine fut filtré sous pression ce qui prend beaucoup de temps à cause de la nature gélatineuse du précipité, et ensuite bien lavé à l'eau froide et chaude et à l'alcool; je pesai les filtres, tarés d'avance, après les avoir séchés à 100°.

La table suivante donne les résultats:

Table X.

Sucre ajouté.	m.gr. de composé plombique.	dédoublement en %.
Lévulose	130.1	68.1
Saccharose.	131.1	68.6
Sans sucre.	132.7	69.5
Glucose.	103.1	54.0

Nous pouvons donc conclure que le sucre de l'esculine est du d-glucose.

L'arbutine se trouve dans les feuilles d'Arbutus uva ursi et a la formule $C_{12}H_{16}O_7$. Traitée par l'émulsine elle se dédouble en hydroquinone et en hexose:

$$\underset{\text{arbutine}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{hydroquinone}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{hexose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Schunck et Marchlowski [1]) ont étudié ce sucre; l hydrate fond à 84—85°, l'anhydride (obtenu par cristallisation dans l'alcool méthylique) à 146°, l'osazone à 205°; il était donc très probable que ce sucre soit du d-glucose; l'expérience suivante l'a affirmé.

Cinq flacons, contenant chacun 0.544 gr. d'arbutine, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 1 %, furent maintenus à 19°; quatre flacons contenaient en outre

[1]) Lieb. Ann. 278, p. 349.

Digitized by Google

3.6 gr. de sucre. Après 22 heures on détruisit l'enzyme par de la vapeur d'eau, on épuisa le contenu des flacons par de l'éther pour obtenir l'hydroquinone et l'on suivit la même méthode pour la peser qui avait été employée pour la saligénine. L'arbutine elle-même ne se dissout pas dans l'éther.

Voici le résultat:

Table XI.

Sucre ajouté.	m.gr. d'hydroquinone.	dédoublement en %.
Saccharose	18.5	8.4
Galactose.	18.6	8.5
Lévulose.	18.2	8.3
Sans sucre.	18.0	8.2
Glucose.	13.0	5.8

Le dédoublement étant très incomplet, je répétai l'expérience en employant plus d'enzyme et en chauffant plus fort. Aussi j'ajoutai plus de sucre pour faire mieux ressortir la différence entre le liquide qui contenait le glucose et les autres. Les flacons contenaient chacun 0.544 gr. d'arbutine, 5.4 gr. de sucre, 20 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 2 %; on chauffa à 44° pendant 5 heures. L'hydroquinone fut dosée de la même manière que la première fois. J'obtins les chiffres suivants:

Table XII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'hydroquinone	dédoublement en %.
Galactose.	51.5	23.3
Rhamninose.	52.1	23.7
Glucose.	34.4	15.6

On voit en sus que le rhamninose n'a pas d'influence sur le dédoublement d'un glucoside, dérivé du d-glucose.

Coniférine $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$. Ce glucoside qui se trouve dans le suc du cambium des conifères est également

Digitized by Google

hydrolysé par l'émulsine; il produit de l'alcool coniférylique et un hexose:

$$\underset{\text{coniférine.}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{alcool coniférylique.}}{C_{10}H_{12}O_3} + \underset{\text{hexose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Quoique ce sucre soit nommé glucose dans les livres, on n'en connaît autre chose que son action sur la liqueur de Fehling [1]).

Pour examiner la coniférine j'ai pu employer la même méthode que pour l'arbutine, parce que l'alcool coniférylique est soluble dans l'éther et que la coniférine ne l'est pas.

Pour chaque flacon j'employai 0.756 gr. de coniférine, 5.4 gr. de sucre, 25 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution d'émulsine à 1 %. Après avoir chauffé pendant six heures à 43°, je détruisis l'enzyme par la chaleur et j'extrayai l'alcool coniférylique au moyen d'éther; je ne pus le purifier, comme je l'avais fait pour la saligénine et l'hydroquinone, parce qu'en séchant il était devenu insoluble dans l'éther et était donc probablement changé en son isomère qui n'est pas soluble dans ce dissolvant; cela n'a guère d'influence sur le résultat, parce qu'il n'y a que des traces de glucoside et de sucre qui accompagnent l'alcool coniférylique à la première extraction.

Le sucre est du d-glucose, comme on le voit par les chiffres suivants:

Table XIII.

Sucre ajouté.	m.gr. d'alcool coniférylique.	dédoublement en %.
Galactose.	198	55.0
Lévulose.	201	55.8
Saccharose.	200	55.6
Sans sucre.	201	58.8
Glucose.	152	42.2

[1]) Tiemann et Haarmann, Ber. D. Chem. Ges. 1874, p. 608.

Digitized by Google

Indican. Jusqu'à ces dernières années on ne savait pas beaucoup sur la formation de l'indigo des plantes indigofères; en 1899 et 1900 des communications faites à l'Académie Royale des Sciences [1]) d'Amsterdam ont beaucoup éclairci cette matière. L'indigotine se forme de l'indoxyle qui se trouve dans certaines plantes (Indigofera leptostachya, Polygonum tinctorium, e. a.) sous la forme d'indican, dans d'autres plantes (Isatis tinctoria) sous la forme d'isatan. Cette dernière substance n'a pas encore été isolée, mais l'indican a été obtenu à l'état cristallisé et a été analysé. Un enzyme qui se trouve dans les plantes à indican dédouble ce glucoside en produisant de l'indoxyle et un hexose:

$$\underset{\text{indican.}}{C_{14}H_{17}NO_6} + H_2O = \underset{\text{indoxyle.}}{C_8H_7NO} + \underset{\text{hexose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

J'ai préparé l'indican comme l'ont indiqué Hoogewerff et ter Meulen [2]), mais j'ai modifié la purification afin d'éviter l'emploi d'alcool méthylique et d'éther; je décrirai donc brièvement la préparation; les feuilles de Polygonum tinctorium sont plongées dans de l'eau bouillante et épuisées systématiquement; le liquide filtré est additionné d'eau de baryte pour précipiter les impuretés. L'excès de baryte est éliminé par de l'acide carbonique et le liquide est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse; on ajoute quatre fois le volume d'alcool, on porte à l'ébullition et on filtre; après avoir chassé l'alcool par distillation on obtient un sirop brun foncé qui est dissous dans de l'eau. Dans cette solution l'acide sulfurique produit un précipité volumineux, qui ne contient pas d'indican; on peut donc purifier la

---

[1]) Beyerinck, Over indigovorming uit Weede, 12 Oct. 1899, p. 91.
Beyerinck, Over indigofermentatie, 11 April 1900, p. 572.
Hazewinkel, Het indican, 11 April 1900, p. 590.
Hoogewerff en ter Meulen, Bijdrage tot de kennis van het indican, 11 April 1900, p. 598.
Beyerinck. Verdere onderzoekingen over de indigovorming, 19 Juli 1900, p. 74.

[2]) Verslag Kon. Akad. 1900, p. 599, et ce Recueil XIX, p. 169.

Digitized by Google

solution en ajoutant de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus; puis on filtre, on enlève l'acide par du carbonate de baryum et l'on filtre de nouveau. Cette opération ne cause pas de perte d'indican, pourvu qu'on opère à froid. La solution qu'on obtient est pure à un tel point, qu'elle dépose presque tout l'indican dissous après avoir été refroidie à 0°. On recristallise dans l'eau chaude avec un peu de noir animal, et on obtient un produit blanc et pur. Le rendement est faible; environ 60 kilogrammes de feuilles donnèrent 17 grammes d'indican.

Voici encore quelques propriétés de l'indican: en le cristallisant dans de l'alcool absolu on obtient des cristaux anhydres, fondant à 180° en se décomposant. Le pouvoir rotatoire est plus faible en solution aqueuse qu'en solution alcoolique; j'obtins les chiffres suivants avec un appareil de LAURENT et un tube de 2 d.M.

Solution aqueuse, température 15°.

$c = 1.6910$ rotation $-2°14'$, donc $[\alpha]_D = -66.04°$
$c = 1.7475$ „ $-2°19'$ „ $-66.29°$
ou en moyenne $[\alpha]_D = -66.17°$.

Solution dans l'alcool absol, température 15°.

$c = 1.0994$ rotation $-1°40'$, donc $[\alpha]_D = -75.80°$
$c = 1.6595$ „ $-2°31'$ „ $-75.83°$
ou en moyenne $[\alpha]_D = -75.82°$.

Le sucre de l'indican [1]) a été l'objet d'une étude de M. VAN LOOKEREN CAMPAGNE [2]) qui employa le suc exprimé des feuilles d'Indigofera, l'indican pur n'étant pas encore connu. Il décomposa l'indican avec de l'acide sulfurique et débarrassa le liquide de l'indoxyle par l'oxydation à l'air. Dans la liqueur filtrée v. L. C. précipita le sucre avec de l'eau de baryte et de l'alcool et il obtint, en décomposant le précipité au moyen d'acide carbonique, un sirop jaune

---

[1]) Je ne parlerai pas de „l'indiglucine" de SCHUNCK et renvoie le lecteur à la publication de BEYERINCK, nommée en dernier lieu.

[2]) Landw. Versuchsstat. XLV p. 195.

Digitized by Google

d'une saveur douce, mais qui ne déposa pas de cristaux et qui paraissait contenir 50 à 60 % de d-glucose.

Cependant on n'a pas la certitude que le sucre de l'indican soit du d-glucose; il se pourrait que le glucose trouvé soit formé par hydrolyse d'une autre substance renfermée dans le suc des feuilles, et que le véritable sucre de l'indican ait échappé à l'examen en ne formant pas de précipité avec la baryte. Un nouvel examen était donc nécessaire.

Beyerinck aussi a supposé que le sucre de l'indican serait du d-glucose, par l'influence qu'il a sur la décomposition de l'indican par des bactéries de la famille Aërobacter [1]). Dans des cultures ½ % de glucose empêchait la décomposition de l'indican, tandis que le saccharose, le maltose et le lactose, même en quantités plus grandes, n'avaient aucun effet. Le lévulose agissait faiblement, mais le mannose se comportait comme le glucose. Ici non plus on ne pouvait conclure avec certitude quant à la nature du sucre du glucoside.

Le sucre de l'indican est en effet du d-glucose; je l'ai constaté en faisant agir l'enzyme de l'indigo sur l'indican en présence de différents sucres, et j'ai aussi obtenu du d-glucose cristallisé en hydrolysant de l'indican pur. Ces recherches ont présenté quelques difficultés et je les décrirai donc avec plus de détails que les précédentes. En premier lieu il s'agissait de trouver une méthode pour mesurer le degré de dédoublement de l'indican; je conclus de mes expériences que le meilleur moyen est de doser l'indoxyle en le précipitant avec de l'isatine, et de peser l'indirubine comme le recommande Beyerinck [2]).

L'enzyme de l'indigo est insoluble dans l'eau et je l'ai donc employé à l'état d'une poudre très fine, préparée comme l'a indiqué Beyerinck [3]); je la séchai au vide et la

---

[1]) Versl. Kon. Akad. 1900, p. 585.
[2]) Versl. Kon. Akad. 1899, p. 95.
[3]) „ „ „ 1899, p. 94.

Digitized by Google

rendis bien homogène en la broyant dans un mortier. L'enzyme n'étant pas soluble, il fallait prendre soin de bien agiter les flacons pendant l'opération et en même temps d'exclure l'oxygène de l'air; c'est de la manière suivante qu'on peut remplir ces deux conditions. Dans des flacons d'une capacité un peu supérieure à 30 c.c. on introduit d'abord 30 c.c. d'eau et ensuite autant de petites baguettes de verre qu'il en faut pour faire monter le niveau jusqu'à la moitié du goulot; on peut ensuite fermer les flacons avec des bouchons de liège de telle manière, que de petites bulles d'air seulement y restent. En versant l'eau sans éloigner les baguettes on obtient des flacons d'une capacité exacte de 30 c.c.

Les baguettes de verre avaient encore un autre but: le liquide dans un flacon tout à fait rempli ne peut pas être agité, mais grâce à ces baguettes une simple rotation des flacons était suffisante pour bien agiter le contenu.

Voici les détails de la première expérience. Dans chacun des trois flacons employés j'introduisis 0.295 gr. d'indican (0.001 gr. mol.) et 200 m.gr. d'enzyme; au premier flacon j'ajoutai 3.6 gr. de glucose, au second autant de galactose; tous trois furent ensuite remplis d'eau distillée — bouillie d'avance pour chasser l'air, puis refroidie à 17° —, je les bouchai solidement et je les fis tourner pendant trois heures autour d'un axe horizontal dans un bain-marie à 17°. Après ce temps chaque flacon fut vidé dans un matras contenant une solution bouillante de 200 m.gr. d'isatine dans 50 c.c. d'eau, et le flacon fut bien lavé à l'eau bouillante. L'enzyme est détruite tout de suite et l'indoxyle se combine avec l'isatine en donnant de l'indirubine. Il est nécessaire d'ajouter quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium, ce qui pourrait cependant occasionner des erreurs, une solution alcaline de glucose dissolvant un peu d'indirubine; c'est pourquoi, après avoir ajouté le carbonate de sodium, j'acidulais avec de l'acide chlorhydrique étendu et j'enlevais l'excès d'acide avec du bicarbonate de sodium.

Digitized by Google

En filtrant j'obtins l'indirubine mélangée d'enzyme; cette dernière rend la filtration très lente. Elle dura plusieurs heures, même en filtrant à la trompe. Il était nécessaire de filtrer et laver à chaud pour empêcher l'excès d'isatine de se déposer; il suffit pour cela de diriger un courant de vapeur d'eau sur la surface du liquide.

Le filtre bien lavé et séché à 105° ne contient que de l'indirubine et de l'enzyme; par quelques déterminations en blanc je trouvai que 200 m.gr. d'enzyme perdent 44.6 m.gr. par l'extraction, ce dont je tins compte.

La première expérience donna les résultats suivants:

Table XIV.

Sucre ajouté.	m.gr. d'indirubine.	dédoublement en %.
Galactose.	180.4	68.4
Sans sucre.	179.9	68.2
Glucose.	166.6	63.0

La différence du dédoublement en présence et en l'absence du glucose n'étant pas très grande, je répétai l'expérience avec une plus forte dose de sucre. Chaque flacon contenait 0.295 gr. indican, 5 4 gr. de sucre et 200 m gr. d'enzyme; la température était de 17°, la durée de l'expérience cinq heures et demie. Cette fois la différence était plus marquée.

Table XV.

Sucre ajouté.	m.gr. d'indirubine.	dédoublement en %.
Galactose.	244.8	92.7
Saccharose.	246.3	93.4
Mannose.	245.7	93.0
Sans sucre.	244.7	92.8
Glucose.	228.6	86.4

Nous pouvons donc conclure que le sucre de l'indican est du d-glucose. En sus nous remarquons que le mannose n'a pas d'influence sur le dédoublement de l'indican; le phénomène observé par Beyerinck est donc de nature biologique

Digitized by Google

et n'est pas occasionné par une altération de l'équilibre chimique.

La préparation du sucre d'indican a occasionné quelques difficultés. J'ai d'abord essayé de dédoubler le glucoside par l'enzyme et d'oxyder l'indoxyle par de l'air; j'espérais obtenir ainsi une solution pure de sucre. Le dédoublement a lieu facilement, ce qui est visible à la couleur vert-foncé que prend la solution, mais on ne parvient pas à la décolorer en y faisant passer de l'air, et il ne se dépose que très peu d'indigotine. L'oxydation est considérablement accélérée quand on ajoute de l'alcali, mais on détruit l'enzyme en agissant ainsi et l'alcali peut nuire au sucre. Pour cette dernière raison on ne peut pas traiter le glucoside à l'acide dilué et oxyder avec de l'air après avoir ajouté de l'alcali. Il n'est non plus recommendable d'hydrolyser avec un acide et d'oxyder au moyen de chlorure ferrique en solution acide; ce procédé donne un sirop de sucre foncé dont la purification est difficile. La meilleure manière d'obtenir le sucre est de traiter l'indican avec de l'acide et d'enlever l'indoxyle en agitant avec de l'éther; on obtient ainsi un sucre à peu près incolore.

Une solution de 5.8 gr. d'indican dans environ 300 c.c. d'eau, additionnée de quelques c.c. d'acide sulfurique, fut chauffée à 100° pendant quelques heures; après refroidissement l'indoxyle formé fut enlevé par de l'éther, et on répéta ces opérations échauffement, extraction jusqu'à ce que l'éther restât incolore. Alors l'acide fut neutralisé par de la craie, on passa au charbon et l'on concentra jusqu'à une consistance sirupeuse; le sirop se prit en masse après quelques jours. Une recristallisation dans de l'alcool méthylique fournit un produit absolument blanc; j'obtins environ 3 gr. de sucre, dont j'ai déterminé quelques propriétés physiques et chimiques. Le point de fusion est de 86°, et de 146° quand le sucre a été recristallisé dans l'alcool

Il est dextrogyre; 0.4339 gr. de sucre anhydre, dissous dans 20 c.c. d'eau, dévient le plan de rotation dans un

Digitized by Google

tube de 2 d.M. immédiatement après la dissolution de $+ 4°6'$ et de $+ 2°15'$ après que l'on a ajouté une trace d'alcali; son pouvoir rotatoire est donc d'abord $[\alpha]_D = + 94.5°$ et après avoir fait cesser la birotation $[\alpha]_D = + 51.9°$.

J'ai aussi déterminé le rendement en osazone qui, selon Maquenne [1]), peut servir à reconnaître un sucre. D'après cet auteur, une solution d'un gramme de glucose dans 100 c c. d'eau donne, quand on l'additionne de 2 gr. de phénylhydrazine et d'autant d'acide acétique cristallisable, et en la maintenant pendant une heure dans un bain d'eau bouillante, un précipité d'osazone qui pèse, après refroidissement, filtration et lavage avec 100 c.c. d'eau, 320 m.gr.; dans les mêmes conditions le lévulose donne 700 m.gr., le galactose 230 m.gr., le lactose 110 m.gr. d'osazone.

En même temps que pour le sucre d'indican, j'ai déterminé le rendement en osazone pour le d-glucose pur et pour le sucre que j'avais préparé de la sinigrine. 15 c.c. de la solution qui avait été polarisée et qui renfermait 0.3254 gr. de sucre furent chauffés pendant une heure dans un bain d'eau bouillante, en présence de 15 c.c. d'eau, de 1 c.c. d'acide acétique glacial et de 1 c.c. de phénylhydrazine; je traitai de la même manière 0.3254 gr. de d glucose pur et autant de sucre de sinigrine, chacun dissous dans 30 c.c. d'eau. Après refroidissement, filtration, lavage du précipité avec 50 c.c. d'eau et séchage à 105° j'obtins du sucre d'indican 226 m.gr., du glucose pur 230 m.gr. et du sucre de sinigrine 227 m.gr. d'osazone. Ces chiffres concordent suffisamment, mais diffèrent du chiffre donné par Maquenne; selon ce savant les 0.3254 gr. de glucose auraient dû produire $0.3254 \times 320 = 104$ m.gr. d'osazone. Il est vrai que j'avais employé un peu plus d'acide acétique et de phénylhydrazine que Maquenne ne l'indique, mais cela ne suffit pas pour expliquer la différence; j'incline plutôt à croire que Maquenne a filtré avant que toute l'osazone ne se soit

[1]) Les sucres et principaux dérivés, p. 266.

Digitized by Google

déposée. L'osazone cristallise lentement; celle du sucre de sinigrine, que j'avais filtrée le premier et qui avait donc eu le moins de temps pour se déposer, pesait 212 m.gr.: après quelque temps l'eau-mère donna encore 15 m.gr. Il est donc nécessaire, quand on veut comparer le rendement en osazone de quelques sucres, de chauffer non seulement pendant un même temps mais aussi de faire refroidir pendant un temps égal. Les trois osazones furent cristallisées dans de l'alcool; leur point de fusion était égal; en chauffant rapidement à 201° (corr. 205°). Le sucre d'indican fermente facilement et réduit la liqueur de Féhling; son identité est donc suffisamment établie.

La sinigrine ou le myronate de potassium produit sous l'action de la myrosine: du sénévol d'allyle, du bisulfate de potassium et du sucre, selon l'équation

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Le sucre a été préparé par Will et Körner [2]) en traitant le glucoside avec du nitrate d'argent:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + 2\,AgNO_3 + H_2O = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3.$$

Le sel d'argent est insoluble; la liqueur filtrée et purifiée donne un sucre qu'on a supposé être du glucose, parce qu'il a la même formule et le même point de fusion que celui-ci, qu'il réduit la liqueur de Féhling et qu'il est dextrogyre. Gadamer [2]) a confirmé cette supposition en trouvant que le pouvoir rotatoire est égal à celui du glucose.

Le sucre que l'on obtient de la sinigrine par l'action de la myrosine est également du d-glucose; je l'ai observé en préparant le sucre de cette manière et en étudiant l'action du glucose sur le dédoublement.

Pour déterminer le degré de l'hydrolyse j'ai distillé le sénévol avec de la vapeur, je l'ai oxydé par du perman-

---

[1]) Lieb. Ann. 125, p. 275.

[2]) Arch. f. Pharm. 235, p. 44.

Digitized by Google

ganate de potasse et j'ai dosé le soufre sous forme de sulfate de baryum. J'ai essayé d'abord de titrer par de l'alcali le bisulfate de potassium qui prend naissance pendant l'hydrolyse, mais je n'ai pas réussi à bien observer le virement, même en employant de l'acide carminique et de l'alcool comme le recommande TAMMAN [1]).

La myrosine fut préparée en traitant des graines de moutarde blanche, broyées et dégraissées, avec de l'eau, et en ajoutant de l'alcool à la liqueur filtrée; pour la purifier elle fut reprise dans de l'eau et précipitée une seconde fois par de l'alcool; finalement elle fut séchée au vide et finement pulvérisée. Ainsi on obtient un produit très actif, mais qui n'est pas entièrement soluble dans l'eau.

J'opérai de la manière suivante: trois flacons contenant chacun 415 m.gr. de sinigrine (0.001 gr. mol.), 4.5 gr. de sucre et 15 c.c. d'eau, et un flacon en contenant autant à l'exception du sucre furent mis dans un bain-marie jusqu'à ce que le tout fût dissous, ensuite refroidis et placés dans un thermostat à 15°; on ajouta à chaque flacon 5 c.c. d'une solution filtrée de myrosine à 2 %. Après quatre heures et demie le sénévol fut chassé par de la vapeur d'eau, et on opéra de la manière indiquée par SJOLLEMA [2]) pour déterminer le sénévol dans les tourteaux de bétail. Le sénévol fut recueilli dans un mélange de 50 c.c. de solution saturée de permanganate de potassium et de 10 c.c. de soude caustique à 12 %. Afin que l'oxydation fût complète on chauffa encore pendant une heure au bain-marie; l'excès de permanganate fut ensuite décomposé par quelques centimètres cubes d'alcool, on refroidit et on ajouta de l'eau à faire 300 c.c. Dans 250 c.c. de la liqueur filtrée on dosa le soufre; en multipliant par 1.2 on obtient la quantité de sulfate de baryum correspondant à la quantité totale de sénévol. Une correction, de 4.3 m.gr. de sulfate de baryum

---

[1]) Zeitschr. Physiol. Chem. 1892 p. 300.

[2]) Landw Versuchstat. 54, p. 316.

Digitized by Google

était nécessaire pour le soufre contenu dans la soude et le permanganate.

Les chiffres suivants montrent que le sucre est du d-glucose.

Table XVI.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.	dédoublement en %.
Lévulose.	14.2	6.1
Saccharose.	14.1	6.1
Sans sucre.	14.6	6.3
Glucose.	11.4	4.9

Ainsi que je l'ai mentionné plus haut, j'ai préparé le sucre à l'état cristallisé. Six grammes de sinigrine furent dissous dans environ 200 c.c. d'eau, à laquelle on ajouta de la myrosine et un peu de craie pour neutraliser l'acide qui se forme pendant l'hydrolyse. Le carbonate de baryum ne peut pas être employé car, ainsi que le remarque Gadamer [1]), il produit du carbonate de potassium qui nuirait à l'enzyme.

De temps en temps le sénévol était chassé par un courant de vapeur, après quoi on ajoutait de nouveau de la myrosine. Après quelques jours l'enzyme fut précipitée par un demi-litre d'alcool; on concentra la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, et on reprit dans de l'eau, on décolora par le noir animal, puis on évapora de nouveau; au bout de deux jours le sirop commença à cristalliser, et finalement se prit en masse. Le point de fusion ne put être observé nettement, mais il se trouvait entre 85—90°; le sucre était assez incolore pour être examiné au polarimètre. Je n'obtins qu'un gramme de sucre au lieu de 2.6 gr. qu'exige la théorie; la perte s'explique par la préparation qui exige de nombreuses filtrations; la myrosine précipitée ne se laisse qu'incomplètement laver sur le filtre.

0.514 Grammes dissous dans 20 c.c. d'eau donnent une

[1]) Arch. f. Pharm. **235**, p. 59.

Digitized by Google

déviation de $+ 3°11'$ dans un tube de 2 d.M., d'où suit: $[\alpha]_D = + 63.5°$. Après avoir chauffé et refroidi, la déviation était devenue $+ 2°22'$, donc $[\alpha]_D = + 47.2°$. Après une recristallisation dans de l'alcool méthylique le sucre était tout à fait blanc et avait un pt. d-fus. de 146°; 0.5319 gr. dissous dans 20 c c. d'eau donnèrent une déviation de $+ 4°49'$, et, après avoir été chauffés, de $+ 2°49'$ d'où résulte pour $[\alpha]_D + 90.55°$ et $+ 52.95°$. Il y avait donc birotation et les chiffres les moins élevés concordent suffisamment avec les chiffres du glucose hydraté et du glucose anhydre.

Le sucre fermente facilement et réduit la liqueur de Fehling. Il a déjà été mentionné plus haut, que l'osazone du sucre de la sinigrine correspond, quant au rendement et au point de fusion, à la d-glucosazone.

Quelques glucosides non-isolés, contenant des sénévols. Les seuls glucosides qui aient été obtenus à l'état pur et cristallisé sont la sinigrine de la moutarde noire et la sinalbine de la moutarde blanche; mais il y a d'autres membres de cette famille que l'on connaît, quoiqu'à l'état impur [1]).

Ainsi le cresson alénois et le cresson d'Inde renferment un glucoside qui produit du sénévol de benzyle; un glucoside des graines de colza donne du sénévol de crotonyle; un autre, qui se trouve dans les feuilles du Cochlearia officinalis, produit du sénévol d'isobutyle, tandis que les graines du cresson de fontaine et du Barbarea praecox contiennent un glucoside qui donne du sénévol de phényléthyle. Plusieurs plantes renferment dans leurs feuilles, leurs racines et leurs graines des glucosides de sénévols inconnus encore.

---

[1]) Voir Gadamer. Die Kressenöle etc. Arch. f. Pharm. 237, p. 507. ter Meulen. Sur quelques glucosides contenant des sénévols. Ce Recueil XIX, p. 37.

Digitized by Google

J'ai opéré de la même manière qu'avec la sinigrine pour déterminer les sucres des glucosides du cresson alénois, du Cochléaria, du Barbarea praecox et du colza. Ces glucosides étaient obtenus à l'état impur de la manière suivante: les graines broyées et dégraissées, ou bien les feuilles séchées sont bouillies avec de l'alcool à 60 %, en ajoutant un peu de craie pour éviter une réaction acide; après filtration l'alcool est en majeure partie chassé par distillation et le résidu est concentré jusqu'à consistance sirupeuse. De ce sirop le glucoside est repris par de l'eau bouillante; on passe par un filtre et l'on ajoute de l'acétate de plomb, qui produit un précipité volumineux. La liqueur filtrée est traitée à l'hydrogène sulfuré pour écarter le plomb, et l'on filtre de nouveau. L'excès d'hydrogène sulfuré est chassé en portant à l'ébullition, puis on neutralise avec de la soude et l'on évapore; de cette façon on obtient un sirop qui contient le glucoside. On peut le purifier encore en le reprenant par de l'alcool bouillant, qui laisse un résidu résineux; on peut ensuite évaporer cette solution et traiter le résidu avec de l'eau bouillante, qui laisse également des impuretés non-dissoutes; mais malgré ces opérations on ne réussit pas à obtenir les glucosides susnommés à l'état pur et cristallisé.

Gluconasturtiine. C'est ainsi que Gadamer a nommé le glucoside du cresson de fontaine, Nasturtium officinale, qui, en présence de myrosine donne du sénévol de phényl-éthyle. Je l'ai préparé, comme je viens de le dire, des graines du Barbarea praecox.

Quatre flacons qui contenaient chacun 2.5 c.c. d'une solution du glucoside, 17.5 c.c. d'eau et 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2 % — trois de ces flacons renfermaient en outre 5 gr. de sucre — furent maintenus pendant six heures à 15°. Après ce temps le sénévol fut chassé par de la vapeur d'eau et dosé comme je l'ai indiqué pour le sénévol de la sinigrine.

Les chiffres montrent que le sucre est du d-glucose:

Digitized by Google

Table XVII.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Galactose.	26.0
Saccharose.	27.2
Sans sucre.	26.6
Glucose.	16.5

En hydrolysant complètement le glucoside dans 2.5 c c. de la solution, j'aurais pu savoir combien de glucoside il y avait dans ce volume, et j'aurais donc pu calculer le dédoublement en %. Mais cela eût été inutile, parce que la même proportion existe entre les chiffres qui indiquent les m.gr. de sulfate de baryum qu'entre les chiffres indiquant le dédoublement en %; c'est pourquoi je me suis contenté de donner les chiffres du sulfate de baryum.

La glucotropéoline tient son nom du Tropeolum majus, le cresson d'Inde. Je l'ai préparée des graines du cresson alénois. En se dédoublant ce glucoside produit du sénévol de benzyle.

J'ai maintenu à 14°5 durant six heures quatre flacons qui contenaient chacun 2.5 c.c. de solution de glucoside, 17.5 c.c. d'eau et 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2%; à trois de ces flacons j'avais ajouté 5 grammes de sucre.

Voici les chiffres obtenus:

Table XVIII.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Lévulose.	16.2
Galactose.	16.0
Sans sucre.	16.1
Glucose.	12.2

d'où résulte que le sucre de la glucotropéoline est du d-glucose.

Glucocochléarine. Les feuilles du Cochléaria renferment un glucoside qui donne du sénévol d'isobutyle, et

Digitized by Google

que je nommerai glucocochlearine, par analogie avec les deux précédents. Son sucre est le d-glucose comme le prouve l'expérience suivante.

Quatre flacons contenant chacun 7.5 c.c. d'une solution du glucoside, 12.5 c.c. d'eau, 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2 % et 5 gr. de sucre (à l'exception d'un des flacons), furent placés dans un bain d'eau de 14°5 pendant dix heures. On obtint les chiffres suivants:

Table XIX.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Lévulose.	18.0
Galactose.	17.6
Sans sucre.	18.5
Glucose.	11.9

Gluconapine. Les graines de colza, Brassica Napus, ne contiennent pas de sinigrine, comme le pensait Rittshausen [1]), mais un autre glucoside qui, en présence de myrosine, donne du sénévol de crotonyle [2]); je le nommerai gluconapine.

Dans la première expérience j'opérai avec quatre flacons; j'introduisis dans chacun 3 c.c. d'une solution du glucoside, 17 c.c. d'eau, 3 gr. de sucre (excepté dans l'un des flacons), et 5 c.c. d'une solution de myrosine à 2 %. Après les avoir maintenus pendant six heures à 16° j'obtins les chiffres suivants:

Table XX.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Galactose.	72.1
Mannose.	72.6
Sans sucre.	72.9
Glucose.	67.4

[1]) Journ. pr. Chem. (2) 24, p. 273.

[2]) Sjollema, v. ce Recueil XX p. 237.

Digitized by Google

La différence n'étant pas très prononcée, je répétai l'expérience en employant pour chaque flacon plus de sucre et moins de glucoside: 1.25 c.c. de solution de gluconapine, 18.75 c.c. d'eau, 5 gr. de sucre et 5 c.c. de solution de myrosine. Je maintins les flacons à 16° pendant cinq heures.

Voici le résultat:

Table XXI.

Sucre ajouté.	m.gr. de $BaSO_4$.
Galactose.	29.1
Saccharose.	29.7
Lévulose.	29.1
Glucose.	25.5

III. Discussion des résultats.

Les expériences décrites ci-dessus nous ont montré que la méthode, basée sur le ralentissement de la vitesse des dédoublements enzymatiques, peut rendre de bons services pour la détermination des sucres de glucosides. En premier lieu l'exactitude de la méthode a été démontrée en constatant le fait que le dédoublement enzymatique d'un glucoside n'est influencé que par la présence de son propre sucre, et ensuite la méthode a été appliquée à quelques glucosides dont on ne connaissait pas, ou insuffisamment, le sucre.

Cette méthode présente les avantages suivants: elle est très simple et donne rapidement un résultat, mais surtout elle n'exige pas beaucoup de substance et peut s'appliquer à des substances impures; ainsi l'examen des glucosides impurs, contenant des sénévols, ne présentait aucune difficulté, tandis qu'on en aurait rencontré — et peut être même d'insurmontables — si l'on avait tâché d'isoler leurs sucres à l'état pur.

En général la méthode est applicable à tous les glucosides, excepté dans le cas où un glucoside ne serait pas soluble

Digitized by Google

dans l'eau [1]), ou qu'il n'y aurait pas d'enzyme qui le dédouble. Peut être qu'alors on pourrait recourir à l'emploi d'un acide dilué, à moins qu'il laisse intact le produit de l'hydrolyse (p. e. qu'il ne le résinifie pas, ce qui est souvent le cas).

Si un glucoside que l'on examine contient un sucre nouveau, notre méthode ne donne pas de résultat positif; si, par exemple on avait fait l'expérience avec la xanthorhamnine (voyez la table II) avant la découverte de la rhamninose, donc seulement avec les flacons 1—9, on n'aurait pas trouvé le sucre du glucoside; mais ce résultat négatif nous aurait appris que le sucre de la xanthorhamnine n'est certainement pas le rhamnose, ainsi qu'on le supposait avant les recherches de Tanret, et l'expérience aurait eu pour effet de montrer la nécessité de reprendre la détermination du sucre.

Finalement il ne faut pas oublier que, quand un glucoside produit sous l'action d'une enzyme plus d'une molécule de sucre, nous n'avons pas de certitude quant à la nature du sucre. C'est le cas de l'amygdaline; l'émulsine la dédouble en produisant du d-glucose et c'est aussi le sucre que nous trouvons selon notre méthode; pourtant il est possible que le vrai sucre de l'amygdaline soit un biose, capable d'être dédoublé en d-glucose par l'émulsine.

---

[1]) L'expérience avec l'esculine prouve, que la solubilité peut être très petite sans empêcher la méthode d'être applicable.

Lab. d. Ch. d. l'Ecole Polytechnique de Delft.

Digitized by Google

L'action de l'acide azotique réel sur la benzènesulfométhylamide,

PAR M. H. J. BACKER.

Dans sa publication [1]), sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action sur l'acide azotique fumant, M. VAN ROMBURGH décrit e. a. l'effet que l'acide azotique fumant (P. S. 1,48) produit sur la benzènesulfométhylamide et le composé éthylique correspondant.

Il a trouvé que l'atome d'hydrogène qui est attaché à l'azote est remplacé par le groupe nitro, de même que, partant de la diméthyloxamide, M. FRANCHIMONT [2]) a obtenu la dinitrodiméthyloxamide symétrique.

A la fin de son article il exprime son étonnement que le noyau benzénique ne soit pas attaqué par l'acide azotique.

En effet on s'attendrait bien plutôt à ce que le groupe nitro entrât dans le noyau que dans la chaîne latérale.

Avec l'intention de préparer la nitramide de M. VAN ROMBURGH, j'ai dissous la benzènesulfométhylamide dans l'acide azotique réel, mais, au lieu d'avoir comme produit nitré la benzènesulfométhylnitramide qui fond à 43°—44°, j'ai obtenu une substance fondant à 96°.

Un examen détaillé a démontré, que cette dernière substance logeait dans le noyau un second groupe nitro, et cela à la place méta, par rapport au groupe sulfo.

Voici donc un nouvel exemple de l'action plus énergique

---

[1]) Ce Recueil III (1884) p. 7.

[2]) Ce Recueil II (1883) p. 96.

Digitized by Google

de l'acide azotique réel [1]), car tandis que, dans ces circonstances, la benzènesulfométhylnitramide n'est plus attaquée par l'acide azotique fumant, l'acide réel la transforme tout à fait en composé nitré de 96°.

Partie expérimentale [2]).

Aprés avoir agité, pendant quelque temps, le chlorure de l'acide benzènesulfonique avec une quantité équimoléculaire de chlorhydrate de méthylamine et une lessive de soude en excès, j'ai filtré le liquide, pour me débarrasser d'une petite quantité de substance non dissoute.

J'ai ensuite acidulé le filtrat par l'acide chlorhydrique, de sorte que la benzènesulfométhylamide $C_6H_5—SO_2—Az\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$ s'est déposée en huile.

Cette huile ayant été dissoute dans l'éther, je l'ai séparée de la couche d'eau, puis desséchée au moyen de chlorure de calcium fondu, et distillée in vacuo.

Elle a bouilli à 208½° (corr.) sous une pression de 21 mm. Une autre fois, quand le manomètre indiquait 17 mm., le point d'ébullition était 202½° (corr.).

Le distillat formait un sirop épais, incolore et clair, ayant une faible odeur et un goût amer.

Une petite quantité du liquide, introduite dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, s'est figée, et a fait aussi cristalliser le reste.

Ce sont des cristaux hygroscopiques, très bien développés, qui se fondent à 31—31½° [3]).

J'ai fait le dosage du carbone et de l'hydrogène selon la „méthode rapide" — Schnellmethode — de M. Dennstedt [4]).

---

[1]) Cela s'accorde donc avec l'opinion de M. Nernst — Theoretische Chemie 3me éd. p. 502 — que la faculté nitrante serait attribuable aux molécules non-dissociées.

[2]) Les points de fusion ont été contrôlés avec des thermomètres raccourcis selon Anschütz.

[3]) Franchimont, Ce Rec. XVI (1897) p. 138.

[4]) Chem. Ztg. 29 (1905) p. 52.

Digitized by Google

On place la nacelle contenant la substance dans un petit tube, fermé à l'extrémité d'où vient le courant très rapide d'oxygène.

Ce petit tube — dont on remplit la partie restée vide, de petits morceaux de quartz — est poussé dans le tube d'analyse contre le quartz platiné chauffé.

A l'ouverture du tube se montre une légère flamme qu'on tient à la force requise, en réglant le courant d'oxygène et la vaporisation de la substance.

Comme cependant les deux nacelles ordinaires, contenant le quartz recouvert de PbO_2, ne fonctionnaient pas suffisamment, il était nécessaire de placer entre elles un petit tube de dix c.m. de longueur, rempli du même contenu, qui entrait tout juste dans le tube d'analyse.

Le dosage du soufre eut lieu selon la méthode de Carius.

Le résultat de l'analyse était:

I.	197.6 m.gr.	de substance donna	356.6 m.gr.	de	CO_2	et	96.4 m.gr.	de	H_2O.
II.	198 „	„	358.1 „	„	CO_2	„	92.6 „	„	H_2O.
III.	162.4 „	„	222.3 „	„	$Ba\ SO_4$.				

Donc trouvé: C 49.22, 49.32; H 5.46, 5.23; S 18.80.

Calculé pour $C_6H_5—SO_2—Az\frac{H}{CH_3}$: C 49.09 %; H 5.30 %; S 18.73 %.

Pour nitrer l'amide, je l'ai dissoute dans six fois son poids d'acide azotique réel, en refroidissant un peu avec de l'eau froide.

Quand je l'ai versé dans l'eau, une substance solide s'est séparée. Après quelques heures je l'ai filtrée à la trompe, lavée et desséchée.

Elle s'est fondue à $94\frac{1}{2}$—$95\frac{1}{2}$°. Recristallisée dans l'alcool elle s'est déposée abondamment en petites aiguilles ayant le point de fusion constant de 96°.

En répétant la nitration avec l'acide azotique fumant, j'ai obtenu aussi la benzènesulfométhylnitramide

$C_6H_5—SO_2—Az<^{AzO_2}_{CH_3}$, décrite par M. van Romburgh.

Digitized by Google

L'analyse a démontré que le produit formé avec l'acide réel a deux groupes nitro. J'ai dosé, aussi dans cette substance, le carbone et l'hydrogène à l'aide de la „méthode rapide" de M. Dennstedt.

I. 180.2 m.gr. de substance donna 212 m.gr. CO_2 et 47.6 m.gr. H_2O.
II. 168.7 m.gr. donna 23.4 c.c. d'azote, sous une pression de 759,2 m.m. à 13.5° C.

Donc trouvé: C 32.09; H 2.95; Az 16.35.

Calculé pour $C_6H_4<^{AzO_2}_{SO_2}-Az<^{AzO_2}_{CH_3}$: C 32.16; H 2.70; Az 16.13.

A cause de la faible volatilité, je n'ai pas fermé par derrière le tube destiné à contenir la nacelle, mais, suivant l'indication de M. Dennstedt, je l'ai muni d'un fin tube capillaire.

Pour empêcher une explosion, il m'a fallu mêler une bonne dose de sable sec à la substance. Quand on a soin de bien chauffer la nacelle à la fin de l'analyse, il ne reste pas de carbone non brûlé au fond.

Pour éclaircir la place des groupes nitro dans la molécule, j'ai hydrolysé la substance avec une solution de potasse caustique de 10 %. Pendant la réfrigération, il s'est déposé des aiguilles que j'ai filtrées à la trompe, lavées à l'eau et bien séchées.

Chauffée sur une spatule de platine, cette dernière substance s'est fondue, s'est carbonisée sous explosion, et enfin elle a laissé un résidu blanc.

Avec le chlorure de baryum, ainsi que par voie microchimique, ce résidu s'est trouvé être du sulfate potassique.

Si l'on admet que l'un des groupes nitro s'est trouvé dans le noyau, les cristaux déposés par la potasse caustique étaient probablement le sel potassique de l'acide nitrobenzène-sulfonique $C_6H_4<^{AzO_2}_{SO_3K}$.

Pour faire le dosage du potassium j'ai évaporé ce sel dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique.

Digitized by Google

93.9 m.gr. donna 33.2 m gr. K_2SO_4.

Donc trouvé: K 15.9 %.

Calculé pour $C_6H_4 > \begin{matrix} AzO_2 \\ SO_3K \end{matrix}$: K 16.2 %.

Afin de trouver la place du groupe nitro dans le noyau, j'ai transformé le sel sulfonique via le chlorure en amide. La substance obtenue, encore un peu colorée, après avoir été recristallisée dans l'alcool, s'est fondue à 160½—161°. M. LIMPRICHT [1]) qui a étudié les acides nitrobenzènesulfoniques avec leurs chlorures et amides, donne comme point de fusion des amides,

Ortho 186°. Méta 160°. Para 131°.

On trouve parfaitement les mêmes températures chez M.M. SHOBER et KIEFER [2]), tandis que M. EKBOM [3]) donne comme résultat de son examen scrupuleux:

Ortho 190°—191°. Méta 163°—164°. Para 177°—178°.

En tout cas, cela rend vraisemblable que dans le sel obtenu le groupe nitro occupe la place méta.

Pour confirmer cette supposition, j'ai tâché de décomposer la nitramide avec de l'ammoniaque.

En cas de réussite, on devait, comme pour la dinitrodiméthyloxamide [4]), directement obtenir l'amide désirée selon l'équation suivante

$$C_6H_4 < \begin{matrix} AzO_2 \\ SO_2 \end{matrix} - Az < \begin{matrix} AzO_2 \\ CH_3 \end{matrix} + AzH_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} AzO_2 \\ SO_2 - AzH_2 \end{matrix} + HAz < \begin{matrix} AzO_2 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

et on évitait de cette manière le détour par le chlorure.

Pour essayer, j'ai mis dans deux tubes de verre 3 gr. de nitramide avec 11 c.c. d'ammoniaque aqueuse; et avant de fermer les tubes, j'ai saturé le liquide d'ammoniaque à une température de 0°.

Après avoir été chauffés à 120° pendant une journée, les tubes contenaient un liquide clair et peu coloré, dans

---

[1]) Liebig's Ann. 177 (1875) p. 60.

[2]) Am. Chem. Journal 17 (1895) p. 455.

[3]) Ber. 35 p. 651.

[4]) FRANCHIMONT et KLOBBIE. Ce Rec. VIII (1889) p. 295.

Digitized by Google

lequel, au moment où je les ai ouverts, il s'est déposé des aiguilles blanches. Filtration faite, j'ai recristallisé la substance d'abord dans l'eau et ensuite dans l'alcool.

Le point de fusion était 163½—164°, ce qui s'accorde donc avec la donnée de M. Ekbom pour le composé méta (163—164°).

Si la conception sur la formule de la nitramide acceptée jusqu'ici, est juste, le filtrat, à la décomposition par la potasse caustique ainsi que par l'ammoniaque, doit contenir, comme second produit de décomposition, la méthylnitramine, sous la forme de son sel de potassium ou d'ammonium.

Pour l'en retirer j'ai, dans les deux cas, d'abord concentré le liquide au bain-marie. Ensuite j'ai — selon la méthode suivie par M. Franchimont [1]) — neutralisé le liquide avec de l'acide sulfurique faible, jusqu'à ce que le papier de congo fût à peine coloré en bleu.

Puis je l'ai épuisé par l'éther à plusieurs reprises, et concentré dans le vide la solution éthérique, séchée d'abord par le chlorure de calcium.

Grâce à la température peu élevée, à laquelle l'éther s'en est ainsi distillé, j'ai réussi à retenir un résidu cristallisé. Celui-ci s'est fondu, après avoir stationné deux jours dans l'exsiccateur, à 37—37½°.

Le point de fusion de la méthylnitramine est 38° [2]).

En ajoutant du nitrate argentique à la solution aqueuse, et en neutralisant avec de l'ammoniaque, j'ai préparé le sel argentique de la méthylnitramine [3]).

Après recristallisation dans l'eau, j'y ai dosé l'argent, en l'évaporant d'abord avec l'acide azotique et chlorhydrique.

56.4 m.gr. de sel donna 44.1 m.gr. AgCl.

Donc Trouvé: Ag. 58.86 %.

Calculé pour $CH_3—AzAzO_2Ag$: Ag. 58.97 %.

---

[1]) Ce Rec. XIII (1894) p. 312.

[2]) Franchimont et Klobbie. Ce Rec. VII. (1888) p. 354.

[3]) Franchimont. Ce Rec. XIII (1894) p. 321.

Digitized by Google

L'identité de la méthylnitramine se trouve donc ainsi démontrée, et encore confirmée par l'explosivité des sels, et la réaction en rouge que la solution acétique donne avec l'α-naphtylamine et un copeau de zinc.

3 gr. de nitramide, décomposée par l'ammoniaque, ont donné 0.7 gr. de méthylnitramine — la théorie exige 0.9 gr. tandis que la benzènesulfamide, après recristallisation dans l'alcool, pesait 1.7 gr. — théoriquement se forme 2.3 gr.

Comme deuxième preuve de la constitution de la nitramide, j'ai essayé de la préparer, en nitrant la métanitrobenzènesulfométhylamide $C_6H_4 < \frac{AzO_2}{SO_2} - Az \frac{H}{CH_3}$.

Pour y arriver j'ai sulfoné du nitrobenzène, car, selon Limpricht, on obtient de cette façon moins des composés ortho et para, que si l'on nitre l'acide benzènesulfonique.

Après que le liquide sulfurique eût été versé dans une solution concentrée de chlorure de sodium, le sel sodique s'est précipité.

Je l'ai alors lavé, bien séché, et traité avec du pentachlorure de phosphore. Le chlorure de l'acide méta-nitrobenzènesulfonique, recristallisé plusieurs fois dans l'éther sec, s'est fondu à 62°. Limpricht donne $60\frac{1}{2}$°.

J'ai agité ce chlorure avec une solution de chlorhydrate de méthylamine à l'eau, et une lessive de potasse.

Dans le filtrat, l'acide chlorhydrique a précipité la métanitrobenzènesulfométhylamide. Le point de fusion était 121°, et après recristallisation dans l'alcool, 122°.

Chattaway [1]) qui a préparé cette amide pour en faire le dérivé chloré, donne 125°.

Enfin l'amide a été introduite dans la quantité sextuple d'acide azotique réel. Le liquide ne s'est presque pas chauffé, et il ne n'est pas dégagé de vapeur rouges.

Je l'ai versé dans une bonne quantité d'eau froide, et

---

[1]) Journal Chem. Soc. 87 (1905) p. 159.

Digitized by Google

après une nuit, j'ai filtré la substance blanche qui s'était formée.

Celle-ci, recristallisée dans l'alcool, s'est présentée sous la forme des mêmes petites aiguilles que le produit nitré de la benzènesulfométhylamide.

Les substances, obtenues par les deux voies se sont fondues exactement à la même température, ainsi que leur mélange, preuve qu'elles étaient vraiment identiques.

Voici donc les preuves, analytique et synthétique, que le produit formé par l'acide azotique réel est la méta-nitrobenzènesulfométhylnitramide, de la formule $C_6H_4 \frac{AzO_2}{SO_2} - Az < \frac{AzO_2}{CH_3}$.

Cette nitramide se fond à 96°. Elle a un goût amer. Elle se dissout extrêmement bien dans le chloroforme, le benzène et l'acétone. Elle se dissout aussi très bien, surtout quand on chauffe, dans l'alcool, le sulfure de carbone et l'éther, mais elle est presque insoluble dans l'essence de pétrole.

Leyde, Juillet 1905.

Labor. de chimie org. de l'Université.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.). Sur quelques hydrazones dérivées des nitrophénylhydrazines para, méta et ortho 33

B.

BACKER (H. J.). L'action de l'acide azotique réel sur la benzènesulfométhylamide 484

BLANKSMA (J. J.). Nitration et réduction du dinitrophénétol symétrique 40

—— Sur l'oxydation intramoléculaire d'un groupe SH, lié au noyau benzénique, par un groupe nitro en position ortho . 46

—— Sur le trinitrovératrol 313

—— Sur le remplacement d'atomes ou de groupes d'atomes par l'hydrogène dans les corps aromatiques pendant la réduction 320

—— Voir: ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.) et BLANKSMA (J. J.).

BOESEKEN (J.). Contribution à la connaissance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (cinquième communication). La formation du dichlorure de benzophénone par l'action du tétrachlorure de carbone sur le benzène 1

—— Contribution à la connaissance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (sixième communication) 6

Digitized by Google

Page

BOESEKEN (J.). Contribution à la connaissance de la réaction de FRIEDEL et CRAFTS (septième communication). Action du soufre et des chlorures de soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium 209

C.

CHARANTE (J. MOLL VAN). Sur l'acide sulfo-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés 69

E.

ENKLAAR (J. E.). Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral 419

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.). Sur l'$\alpha.\alpha'$. tétraméthylpipéridine et quelques dérivés 404

FRIEDMANN (H.). Voir : FRANCHIMONT (A. P. N.) et FRIEDMANN (H.).

H.

HENRY (LOUIS). Sur quelques dérivés du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$ 165

—— Sur l'éther amidé $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$ 176

—— Sur la fusibilité dans la série des glycols normaux bi-primaires $(HO)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$ 184

—— Sur les alcools secondaires normaux en C_9 191

—— Sur quelques dérivés de l'isopropanol trichloré 1. 1. 1 . . 331

—— Sur quelques composés se rattachant à l'acide caproïque normal 348

HOLLEMAN (A. F.). Sur la préparation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés (avec le concours de F. H. VAN DER LAAN et H. J. SLYPER) . . . 19

—— Note sur le dimorphisme du p. nitrofluorobenzène . . . 25

—— Sur la nitration du fluorobenzène II 140

HOLLEMAN (M.). Sur l'orthonitrofluorobenzène et quelques autres corps aromatiques fluorés 26

—— L'action du cyanure de potassium sur le sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique 194

Digitized by Google

Page.

HOOGEWERFF (S.). Nécrologie de TH. H. BEHRENS. Bibliographie de ses travaux 147

J.

JONG (A. W. K. DE). Dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca 307
—— L'huile essentielle de patchouli 309
—— Action de l'acide sulfurique sur l'essence de patchouli . 311

L.

LAAN (F. H. VAN DER). Voir: HOLLEMAN (A. F.).

M.

MEERBURG (P. A.). Sur la transformation de la 4. 4.' 4.'' 4.''' tétrachlorobenzopinacone en 4. 4.' 4.'' 4.''' tétrachlorobenzopinacoline et sa vitesse 131
MEULEN (H. TER). Recherches expérimentales sur la nature des sucres de quelques glucosides 444
MONTAGNE (P.). Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. Troisième mémoire Transposition atomique intramoléculaire chez les benzopinacones 105

S.

SCHOORL (N.). Sur l'oxydation et la réduction 327
SLUITER (C. H.). La décomposition de l'isonitroso-acétophénone sodium 365
—— Notice sur le prétendu isomère du dibenzoylméthane de Wislicenus 368
—— Le mécanisme d'une transformation intramoléculaire de BECKMANN 372
SLYPER (H. J.). Voir: HOLLEMAN (A. F.).
SPRING (W.). Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes . . . 297
STAPPERS (L.). Sur quelques dérivés chlorés des méthylals propylique et isopropylique 256
STORTENBEKER (W.). Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques 53
—— Sur la recherche de l'iodoforme 66

Digitized by Google

Page.

SUYVER (J. F.). Contribution à l'étude des transformations des trithioaldéhydes isomères 377

T.

THOMAS (J. C. A. SIMON). Nécrologie de C. A. LOBRY DE BRUYN. Liste chronologique et complète de ses travaux 223

V.

VICTORIA (E.). Sur l'isopropanol trichloré 1. 1. 1. Cl_3C—CH(OH)—CH_3 265

Digitized by Google

497

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétophénone. C_8H_8O. La décomposition de l'isonitroso-acétophénone sodium. C. H. Sluiter. 365—367.

Acide caproïque. $C_6H_{12}O_2$. Sur quelques composés se rattachant à l'acide caproïque normal. Louis Henry. 348—364.

[Nitrile caproïque normal, 350—351. Nitropentane primaire et normal, 351—353. Chlorure d'hexyle normal et primaire, 354—355. Mercaptan hexylique normal et primaire, 355—357. Nitrite d'hexyle, normal et primaire, 357. Nitrohexane primaire, 358—361. Nitrile heptylique normal, 361—364.]

Acide nitrobenzènesulfonique. $C_6H_5O_5AzS$. L'action du cyanure de potassium sur le sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique. M. Holleman. 194—208.

[Introduction, 194—197. Préparation du sel de potassium de l'acide métanitrobenzènesulfonique, 198. Réaction avec le cyanure de potassium, 198—201. Examen des produits obtenus, 201—208.]

Acide sulfo-isobutyrique. $C_4H_8O_5S$. Sur l'acide sulfo-isobutyrique et quelques-uns de ses dérivés. J. Moll van Charante. 69—104.

[Introduction, 69—71. Préparation de l'acide sulfo-isobutyrique, 71—75; sels, 76—79; éthers, 79—86; dichlorure, 87; α-sulfochlorure d'isobutyrate de méthyle, 93; α-sulfochlorure de l'acide isobutyrique, 96; discussion des résultats obtenus, 97.]

Alcools secondaires. Sur les alcools secondaires normaux en C_9. Louis Henry. 191—193.

Amygdaline. $C_{20}H_{27}O_{11}$ Az.

Arbutine. $C_{12}H_{16}O_7$.

Digitized by Google

B.

Behrens. Th. H. Behrens par S. Hoogewerff. 147—153. Bibliographie de ses travaux, 154—164.

Benzènesulfométhylamide. $C_7H_9O_2AzS$. L'action de l'acide azotique réel sur la benzènesulfométhylamide. H. J. Backer. 484—491.

Bruyn. C. A. Lobry de Bruyn par J. C. A. Simon Thomas. 223—245. Liste chronologique et complète de ses travaux, 246—255.

C.

Chloral. C_2HOCl_3. Nouvelles recherches sur l'action des bases sur l'hydrate de chloral. J. E. Enklaar. 419—443.

Coca. Dosage des alcaloïdes dans les feuilles de coca. A. W. K. de Jong. 307—308.

Coniférine. $C_{16}H_{22}O_8$.

Cyclohexanol. $C_6H_{12}O$. Sur la préparation du cyclohexanol, de la cyclohexanone et de quelques-uns de ses dérivés. A. F. Holleman (avec le concours de F. H. van der Laan et H. J. Slyper). 19—24.

D.

Dibenzoylméthane. Notice sur le prétendu isomère du dibenzoylméthane de Wislicenus. C. H. Sluiter. 368—371.

Dilemène. Voir: Patchouli.

Dinitrophénétol. $C_8H_8O_5Az_2$. Nitration et réduction du dinitrophénétol symétrique. J. J. Blanksma. 40—45.

[Préparation du dinitrophénétol symétrique 40, du trinitrophénétol (1. 2. 3. 5) (OC_2H_5 en 1) 41, du tétranitrophénétol (1. 2. 3. 5. 6) (OC_2H_5 en 1) 42, de l'oxyéthylnitraniline (1. 3. 5) 43, de l'oxyméthylnitraniline (1. 3. 5) 44.]

E.

Esculine. $C_{15}H_{16}O_9$.

Ether éthylique de l'éthanol-amine. $C_4H_{11}OAz$. Sur l'éther amidé $(H_2N)CH_2—CH_2(OC_2H_5)$. Louis Henry. 176—183.

F.

Fluorescence. Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes. W. Spring. 297—305.

Digitized by Google

Fluorobenzène. C_6H_5Fl. Sur la nitration du fluorobenzène. A. F. Holleman. 140—146.

[Le produit de la nitration ne contient que des traces de métanitrofluorobenzène, 140—143. Propriétés de mélanges d'ortho- et de paranitrofluorobenzène, 143. Propriétés du produit de la nitration du fluorobenzène, 143—144. Causes d'erreur dans le dosage avec le méthylate de sodium, 144—146. Résumé, 146.]

Fusibilité. Sur la fusibilité dans la série des glycols normaux bi-primaires $(OH)CH_2—(CH_2)_n—CH_2(OH)$. Louis Henry. 184—190.

G.

Glucocochléarine. (Glucoside des feuilles du Cochléaria). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 480.

Gluconapine. (Glucoside des graines de Brassica Napus). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 481.

Gluconasturtiine. (Glucoside des graines de Barbarea praecox). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 479.

Glucosides. Recherches expérimentales sur la nature des sucres de quelques glucosides. H. ter Meulen. 444—483.

[Introduction, 444—446. — I. Description de la méthode, 446—449. Recherches sur la dédoublement de la xanthorhamnine en présence de différents sucres, 449—454. Recherches sur le dédoublement de la salicine et de l'amygdaline en présence de différents sucres, 454—462. — II. Applications, 463—482. — III. Discussion des résultats, 482—483.]

Glucotropéoline. (Glucoside des graines du cresson alénois). H. ter Meulen. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 480.

H.

Hydrazones. Sur quelques hydrazones dérivées des nitrophénylhydrazines para, méta et ortho. W. Alberda van Ekenstein et J. J. Blanksma. 33—39.

Digitized by Google

I.

Iodoforme. CHI_3. Sur la recherche de l'iodoforme. W. Stortenbeker. 66—68.

Indican. $C_{14}H_{17}O_6Az$.

Isomorphisme. Sur l'isomorphisme des sels thalleux et potassiques. W. Stortenbeker. 53—65.

[Introduction, 53—55. — Les sulfates, les hydrosulfates, les hyposulfates et les sulfures de thallium et de potassium, 55—61. — Les perchlorates, les chlorates et les chlorures, 61—63. — Les azotates, 64. — Conclusions, 64—65.]

Isopropanol trichloré. $C_3H_5OCl_3$. Sur l'isopropanol trichloré 1. 1. 1. $Cl_3C—CH(OH)—CH_3$. Edouard Victoria. 265—296.

[Introduction, 265—268. Préparation de l'isopropanol trichloré, 268—271. Description et analyse, 271—274. Propriétés chimiques et dérivés, 274—287. — *Appendice*. Dérivés oxy-alkylés du propylène bichloré, 287.]

Isopropanol trichloré. $C_3H_5OCl_3$. Sur quelques dérivés de l'isopropanol trichloré 1. 1. 1. Louis Henry. 331—347.

[Ethers haloïdes, 331—336. Réaction du trichlorure et du pentachlorure de phosphore, 336—344. Méthylal isopropylique hexachloré symétrique, 344—347.]

M.

Méthylal propylique. $C_7H_{16}O_2$. Sur quelques dérivés chlorés des méthylals propylique et isopropylique. Léon Stappers. 256—264.

[Oxyde de méthyle α-chloré et d'isopropyle, 256—257. Oxyde de méthyle-isopropyle bichloré biprimaire, 258—259. Méthylal isopropylique symétrique bichloré biprimaire, 259. Méthylal bipropylique normal bichloré bisecondaire, 259—261. Méthylal isopropylique tétrachloré symétrique, 261—263. Méthylal propylique normal tétrachloré bi(primaire-secondaire), 263—264.]

Myronate de potassium. $C_{10}H_{16}O_9AzS_2K$.

N.

Nitrile glycolique. C_2H_3OAz. Sur quelques dérivés du nitrile glycolique $NC—CH_2(OH)$. Louis Henry. 165—175.

Digitized by Google

[Introduction, 165—166. Formiate nitrilo-glycolique, 166—168. Acétate, 169—170. Propionate, 170 Butyrate, 170. Comparaison entre eux, 171. Comparaison avec les éthers éthyliques, 171—175.]

Nitrofluorobenzène. $C_6H_4O_2AzFl$. Note sur le dimorphisme du p. nitrofluorobenzène. A. F. Holleman. 25.

Nitrofluorobenzène. $C_6H_4O_2AzFl$. Sur l'orthonitrofluorobenzène et quelques autres corps aromatiques fluorés. M. Holleman. 26—32.

[Introduction, 26—28. Préparation du fluorobenzène, 28—29. Préparation de l'orthonitrofluorobenzène, 29—30. Sulfonation du fluorobenzène, 30—31. Préparation de l'acide 3. 4. nitrofluorobenzènesulfonique, 31. Préparation de l'acide orthofluorobenzoïque, 32]

O.

Oxydation. Sur l'oxydation et la réduction. N. Schoorl. 327—330.

Oxydation intramoléculaire. Sur l'oxydation intramoléculaire d'un groupe SH, lié au noyau benzénique, par un groupe nitro en position ortho. J. J. Blanksma. 46—52.

[Transformation par le NH_4SH, le NaSH ou le Na_2S du trinitropseudocumène en acide nitropseudocumidinesulfonique, du trinitro. p. xylène en acide nitro. p. xylidinesulfonique, de l'oxyméthyltrinitro. p. xylène en acide oxyméthylnitro. p. xylidinesulfonique.]

P.

Patchouli. L'huile essentielle de patchouli. A. W. K. de Jong. 309—310.

—— Action de l'acide sulfurique sur l'essence de patchouli. A. W. K. de Jong. 311—312.

[Préparation d'un sesquiterpène, nommé dilemène.]

Potassium. Voir: *Isomorphisme.*

R.

Réaction de Friedel et Crafts. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts. (Cinquième communication). J. Boeseken. 1—5.

[Action du tétrachlorure de carbone en présence du chlorure d'aluminium sur le benzène, le toluène, le m. xylène; formation des dichlorures de benzophénone, de diméthyl- et de tétraméthylbenzophénone.]

Digitized by Google

Réaction de Friedel et Crafts. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts (sixième communication) J. Boeseken. 6—18.

[Aperçu systématique des divers cas qui peuvent se présenter dans la réaction de Friedel et Crafts.]

Réaction de Friedel et Crafts. Contribution à la connaissance de la réaction de Friedel et Crafts (septième communication). J. Boeseken. 209—222.

[La synthèse du chlorure de triphénylméthane, 209—210. L'action des chlorures de soufre et du soufre sur le benzène en présence du chlorure aluminique, 210—222.

Réduction. Voir: *Oxydation.*

Réduction. Sur le remplacement d'atomes ou de groupes d'atomes par l'hydrogène dans les corps aromatiques pendant la réduction. J. J. Blanksma. 320—326.

[Réduction de l'iododinitrobenzène (1. 2. 4) 320; de l'acide dinitrobenzènesulfonique (1. 2 4) 322; de la tribromo. m. toluidine, 323; du tribromo-dinitrotoluène (2 4. 6. 3. 5) 324; du dibromo dinitrotoluène (3. 5. 2. 4) 324; de l'acide nitro. p. xylidinesulfonique, 325.]

S.

Salicine. $C_{13}H_{18}O_7$.

Sinigrine. Voir: *Myronate de potassium.*

T.

Tétraméthylpipéridine. $C_9H_{12}Az$. Sur l'α. α'. tétraméthylpipéridine et quelques dérivés. A. P. N. Franchimont et H. Friedmann. 404—418.

[Préparation, 405. Hydrate, 408. Sels, 408. Uréthane méthylique, 411. Benzoyl- et picryltétraméthylpipéridine, 414. Nitrosotétraméthylpipéridine, 416. Nitrite de la γ. bromotétraméthylpipéridine, 417. Dérivés nitrosés de la γ. bromotétraméthylpipéridine, de la triacétonamine et de la triacétonine, 417.]

Thallium. Voir: *Isomorphisme.*

Transposition intramoléculaire. Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (troisième mémoire). Transposition atomique intramoléculaire chez les benzopinacones. P. J. Montagne. 105—131.

Digitized by Google

[Partie théorique, 105—112. Acide p. chlorobenzoïque, 112—114. Réduction de la 4. 4'. dichlorobenzophénone avec formation de 4. 4'. dichlorobenzhydrol et de 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacone, 114—120. 4. 4'. 4''. 4'''. Tétrachlorobenzopinacoline, 121—122. Dédoublement de la 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacoline en 4. 4'. 4''. trichlorotriphénylméthane et en acide p. chlorobenzoïque, 122—124. Transformation du triphénylméthane en 4. 4'. 4''. trinitrotriphénylméthane, en 4. 4'. 4''. triaminotriphénylméthane, et en 4. 4'. 4''. trichlorotriphénylméthane, 125—131.]

Transposition intramoléculaire. Sur la transformation de la 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacone en 4. 4'. 4''. 4'''. tétrachlorobenzopinacoline et sa vitesse. P. A. Meerburg. 131—139.

Transposition intramoléculaire de Beckmann. Le mécanisme d'une transformation intramoléculaire de Beckmann. C. H. Sluiter. 372—376.

[Transformation en acétanilide d'une solution d'acétophénoneoxime dans de l'acide sulfurique.]

Trinitrovératrol. Sur le trinitrovératrol. J. J. Blanksma. 313—319.

[Constitution 313. Action de l'ammoniaque 315, de l'aniline 318, du méthylate de sodium 318.]

Trithioaldéhydes. Contribution à l'étude des transformations des trithioaldéhydes isomères. J. F. Suyver. 377—403.

[Introduction, 377—379. — I. α et β *Trithioacétaldéhyde.* Préparation des deux isomères, 380—381. Transformation des trithioacétaldéhydes α et β l'une dans l'autre, 381—397. — II. *α et β Trithiobenzaldéhyde.* Préparation des deux isomères, 397—398. Transformation de la trithiobenzaldéhyde α en son isomère β, 399—403.]

X.

Xanthorhamnine. $C_{34}H_{42}O_{20}$.

Digitized by Google

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, tels que ses sels, ses éthers, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

1. II.

CHI_3. Iodoforme. *W. Stortenbeker.* Recherche de l'iodoforme, 66.

CH_2O. Aldéhyde formique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma.* Préparation de la nitrophénylhydrazone ortho, 37.

CH_2O_2. Acide formique. *Louis Henry.* Préparation du formiate nitrilo-glycolique, 166.

Groupe C_2.

2. II.

C_2H_4O. Aldéhyde acétique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma.* Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36, ortho 37.

$C_2H_4O_2$. Acide acétique *Louis Henry.* Préparation de l'acétate nitrilo-glycolique, 169.

Acide acétique. *Edouard Victoria* Préparation de l'acétate d'isopropanol trichloré, 274.

2. III.

C_2HOCl_3. Chloral. *Edouard Victoria.* Préparation du propylate, 293.

Digitized by Google

C_2HOCl_3. Chloral. *J. E. Enklaar*. Action des bases sur l'hydrate de chloral, 419.

C_2H_7OAz. Ethanol-amine. *Louis Henry*. Remarques sur la volatilité et la densité de l'éther éthylique, 176.

Groupe C_3.

3. II.

$C_3H_3Cl_3$. Propylène trichloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 280.

Propylène trichloré. *Louis Henry*. Préparation, 338, 341, 343.

$C_3H_3Cl_5$. Propane pentachloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 282.

Propane pentachloré. *Louis Henry*. Préparation, 342.

$C_3H_4Cl_4$. Chlorure d'isopropyle trichloré. *Louis Henry*. Préparation, 333.

C_3H_6O. Acétone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones para 33, méta 36, ortho 37.

$C_3H_6O_2$. Acide propionique. *Louis Henry*. Préparation du propionate nitrilo-glycolique, 170.

3. III.

$C_3H_3Cl_3Br_2$. Propane trichloro-bibromé. *Edouard Victoria*. Préparation, 282.

$C_3H_4Cl_3Br$. Bromure d'isopropyle trichloré *Louis Henry*. Préparation, 334.

$C_3H_5OCl_3$. Isopropanol trichloré 1.1.1. *Edouard Victoria*. Préparation, 268. Nitrate, 276. Transformation en propylène trichloré, 280. Oxydation, 283.

Isopropanol trichloré 1.1.1. *Louis Henry*. Bichlorophosphite, 332. Monochlorophosphite, 339. Monochlorophosphate, 343. Phosphate bi-alcoolique, 344.

Groupe C_4.

4. II.

$C_4H_8O_2$. Acide butyrique normal. *Louis Henry*. Préparation du butyrate nitrilo-glycolique normal, 170.

Digitized by Google

4. III.

$C_4H_6OCl_2$. Méthyloxy-propylène bichloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 291.

$C_4H_8OCl_2$. Oxyde de méthyle-isopropyle bichloré biprimaire. *Léon Stappers*. Préparation, 258.

$C_4H_8O_5S$. Acide sulfo-isobutyrique. *J. Moll van Charante*. Préparation, 71. Sels, 76. Ethers, 79. Dichlorure, 87. α-Sulfochlorure d'isobutyrate de méthyle, 93. α-Sulfochlorure de l'acide isobutyrique, 96.

C_4H_9OCl. Oxyde de métyle α. chloré et d'isopropyle. *Léon Stappers*. Préparation, 256.

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_4O_2$ Furfurol. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36, ortho 37.

C_5H_8O. Cyclopentanone. *A. F. Holleman*. Préparation par distillation de l'adipate de calcium, 23.

$C_5H_{10}O$. Diéthylcétone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36, ortho 37.

$C_5H_{10}O_5$. Lyxose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone para, 36.
Arabinose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

$C_5H_{12}S$. Mercaptan pentylique normal et primaire. *Louis Henry*. Point de fusion, 355.

5. III.

$C_5H_8OCl_2$. Ethyloxy-propylène bichloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 292.

$C_5H_8OCl_4$. Oxyde d'éthyle tétrachloré et de propyle. *Edouard Victoria*. Préparation, 293.

$C_5H_{11}O_2Az$. Nitropentane primaire et normal. *Louis Henry*. Préparation, 351.

Digitized by Google

Groupe C_6.

6. II.

C_6H_5Fl. Fluorobenzène. *M. Holleman*. Préparation, 28. Sulfonation, 30.

Fluorobenzène. *A. F. Holleman*. Nitration, 140.

$C_6H_6O_2$. α. Méthylfurfurol. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone para, 34.

$C_6H_{10}O$. Cyclohexanone. *A. F. Holleman*. Préparation, 22.

$C_6H_{10}O_4$. Acide adipique. *A. F. Holleman* Préparation, 23.

$C_6H_{10}O_7$. Acide glucuronique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone para, 35.

$C_6H_{11}Az$. Nitrile caproïque normal. *Louis Henry*. Préparation, 350.

$C_6H_{12}O$. Cyclohexanol. *A. F. Holleman* Préparation, 20.

$C_6H_{12}O_5$. Rhamnose *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

$C_6H_{12}O_6$. Fructose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Séparation du saccharose au moyen de la p. nitrophénylhydrazone, 34. Préparation de la nitrophénylhydrazone ortho, 38.

Mannose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Séparation du saccharose au moyen de la p. nitrophénylhydrazone, 34. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

Glucose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Séparation du saccharose au moyen de la p. nitrophénylhydrazone, 34. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

Galactose. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 37, ortho 38.

$C_6H_{12}S_3$. Trithioacétaldéhyde. *J. F. Suyver*. Préparation des isomères α et β, 380. Transformation des trithioacétaldéhydes α et β l'une dans l'autre, 381.

$C_6H_{13}Cl$. Chlorure d'hexyle normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 354.

Digitized by Google

$C_6H_{14}O$. Alcool hexylique normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 353.

$C_6H_{14}S$. Mercaptan hexylique normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 355.

6. III.

$C_6H_5O_5Az$. Acide m. nitrobenzènesulfonique. *M. Holleman*. Préparation du sel de potassium, 198. Action sur ce sel du cyanure de potassium, 198.

$C_6H_{10}OCl_2$. Propyloxy-propylène bichloré. *Edouard Victoria*. Préparation, 293.

$C_6H_{13}O_2Az$. Nitrite d'hexyle normal et primaire. *Louis Henry*. Préparation, 357.

$C_6H_{13}O_2Az$. Nitrohexane primaire. *Louis Henry*. Préparation, 358.

6. IV.

$C_6H_3O_4Az_2I$. Iododinitrobenzène 1. 2. 4. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en m. phénylènediamine, 320.

$C_6H_4O_2AzFl$. p. Nitrofluorobenzène. *A. F. Holleman*. Dimorphisme, 25.

o. Nitrofluorobenzène. *M. Holleman*. Préparation, 29.

$C_6H_4O_7Az_2S$. Acide dinitrobenzènesulfonique 1. 2. 4. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en m. phénylènediamine, 322.

$C_6H_5O_3FlS$. Acide p. fluorobenzènesulfonique. *M Holleman*. Préparation, 30.

6. V.

$C_6H_4O_5AzFlS$. Acide 3. 4. nitrofluorobenzènesulfonique. *M. Holleman*. Préparation, 31.

Groupe C_7.

7. II.

C_7H_6O. Aldéhyde benzoïque. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma* Préparation des nitrophénylhydrazones para 34, méta 36.

Digitized by Google

$C_7H_6O_2$. Salicylaldéhyde. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

p Oxybenzaldéhyde. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation de la nitrophénylhydrazone ortho, 37.

$C_7H_{13}Az$. Nitrile heptylique normal. *Louis Henry*. Préparation, 361.

7. III.

$C_7H_5O_2Cl$. Acide p. chlorobenzoïque. *P. J. Montagne*. Préparation, 112.

$C_7H_5O_2Fl$. Acide o. fluorobenzoïque. *M. Holleman*. Préparation, 32.

$C_7H_5O_3Az$. Nitrobenzaldéhyde. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37, des nitrobenzaldéhydes o., m. et p.

$C_7H_6O_5S$. Acide p. sulfobenzoïque. *M. Holleman*. Préparation, 204.

Acide o. sulfobenzoïque. *M. Holleman*. Préparation, 205.

$C_7H_6O_7Az_2$. Ether monométhylique de la dinitrooxyhydroquinone ($OCH_3 . OH . OH . AzO_2 . AzO_2 =$ 1. 2. 4. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 317.

$C_7H_6AzBr_3$. Tribromo. m. toluidine. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en m. toluidine, 323.

$C_7H_7O_5Az$. Acide nitrotoluènesulfonique. ($CH_3 . AzO_2 . SO_3H =$ 1. 2. 4). *M. Holleman*. Préparation du sel de potassium, 198; amide, 198.

$C_7H_8O_3Az_2$. Oxyméthylnitraniline 1. 3. 5. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44. Dérivé acétylé, 44.

$C_7H_8O_5Az_4$. Dinitrodiamido-anisol ($OCH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzH_2 . AzH_2 =$ 1. 3. 5. 2. 4). *J. J. Blanksma*. Préparation 315, 317.

$C_7H_{10}O_2Cl_6$. Méthylal isopropylique hexachloré symétrique. *Louis Henry*. Préparation, 345.

$C_7H_{12}O_2Cl_4$. Méthylal isopropylique tétrachloré symétrique. *Léon Stappers*. Préparation, 261.

Méthylal propylique normal tétrachloré

Digitized by Google

bi(primaire-secondaire). *Léon Stappers*. Préparation, 263.

$C_7H_{14}O_2Cl_2$. Méthylal isopropylique symétrique bichloré biprimaire. *Léon Stappers*. Préparation, 259.

Méthylal bipropylique normal bichloré secondaire. *Léon Stappers*. Préparation, 259.

7. IV.

$C_7H_3O_4Az_2Br_3$. Tribromodinitrotoluène 2. 4. 6. 3. 5. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en toluylènediamine sym., 324.

$C_7H_4O_4Az_2Br_2$. Dibromodinitrotoluène 3. 5. 2. 4. *J. J. Blanksma*. Constitution, 324. Transformation par réduction en toluylènediamine sym., 324.

$C_7H_5O_3Az_2Br_3$. Oxyméthyltribromonitraniline (OC_2H_5 . Br . Br . Br . AzO_2 . AzH_2 = 1. 2. 4. 6. 3. 5).

$C_7H_7O_5AzS$. Acide sulfo-anthranilique (SO_3H . AzH_2 . COOH = 1. 3. 2). *M. Holleman*. Formation dans l'action du cyanure de potassium sur l'acide métanitrobenzènesulfonique, 203.

Acide aminosulfobenzoïque(SO_3H . AzH_2 . COOH = 1. 3. 6). *M. Holleman*. Formation dans l'action du cyanure de potassium sur l'acide métanitrobenzènesulfonique, 203.

Acide sulfo-anthranilique (SO_3H . AzH_2 . COOH = 1. 3. 4). Formation dans l'action du cyanure de potassium sur l'acide métanitrobenzènesulfonique, 202. Préparation, 207.

$C_7H_7O_6Az_3S$. Métanitrobenzène-sulfométhylnitramide. *H. J. Backer*. Préparation, 486.

$C_7H_9O_2AzS$. Benzènesulfométhylamide. *H. J. Backer*. Nitration par l'acide azotique réel; formation de la métanitrobenzène-sulfométhylnitramide, 486.

Groupe C_8.

8. II.

C_8H_8O. Acétophénone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

Digitized by Google

C_8H_8O. Aldéhyde toluique para. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

8. III.

$C_8H_6O_9Az_4$. Tétranitrophénétol 1. 2. 3. 5. 6 (OC_2H_5 en 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 42.

$C_8H_7O_2Az$. Isonitroso-acétophénone. *C. H. Sluiter*. Décomposition du sel de sodium, 365.

$C_8H_7O_7Az_3$. Trinitrophénétol 1. 2. 3. 5 (OC_2H_5 en 1.) *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_8H_7O_8Az_4$. Trinitrovératrol ($OCH_3 . OCH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzO_2 = 1. 2. 3. 4. 5$). *J. J. Blanksma*. Préparation 313. Action de l'ammoniaque 315, de l'aniline 318, du méthylate de sodium 318.

$C_8H_8O_5Az_2$. Dinitrophénétol symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 40.

C_8H_9OAz. Acétophénone-oxime. *C. H. Sluiter*. Transformation en acétanilide, 372.

$C_8H_9O_5Az_3$. Dinitrophénétidine ($OC_2H_5 . AzH_2 . AzO_2 . AzO_2 = 1. 2. 3. 5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_8H_{10}O_3Az_2$. Oxyéthylnitraniline 1. 3. 5. *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

$C_8H_{10}O_5Az_4$. Dinitrodiamidophénétol ($OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2 . AzH_2 . AzH_2 = 1. 3. 5. 2. 4$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 316.

$C_8H_{17}O_2Az$. Diisopropyluréthane méthylique. *A. P N.Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 413.

8. IV.

$C_8H_6O_4Az_2Br_2$. 4. 6. Dibromo. 2. 5. dinitro. m. xylène. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en 2. 5. diamido. m. xylène, 325.

$C_8H_7O_3Az_2Br_3$. Oxyéthyltribromonitraniline ($OC_2H_5 . Br . Br . Br . AzO_2 . AzH_2 = 1. 2\ 4. 6. 3. 5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 44.

$C_8H_{10}O_5Az_2S$. Acide nitro. p. xylidinesulfonique ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . SO_3H = 1. 4. 2. 6. 5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 49. Transformation en nitro. p. xylidine, 49.

Digitized by Google

$C_8H_{10}O_5Az_2S$. Acide nitro. p. xylidinesulfonique. *J. J. Blanksma*. Transformation par réduction en p. xylylènediamine, 325.

Groupe C_9.

9. II.

C_9H_8O. Aldéhyde cinnamique. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

$C_9H_{12}Az$. Tétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H Friedmann*. Préparation, 405. Hydrate, 408. Sels, 408.

9. III.

$C_9H_9O_7Az_3$. Oxyméthyltrinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzO_2 . OCH_3$ = 1. 4. 2. 5. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

$C_9H_{10}O_5Az_2$. Oxyméthyldinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . OCH_3$ = 1. 4. 2. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

$C_9H_{10}O_6Az_4$. Méthylnitraminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . Az(CH_3)AzO_2$) = 1. 4. 2. 6. 5. *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

$C_9H_{10}O_7Az_2$. Ether triméthylique de la dinitro-oxyhydroquinone ($OCH_3 . OCH_3 . OCH_3 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 4. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 317.

$C_9H_{10}O_7Az_4$. Oxyéthyldinitrophénylméthylnitramine ($OC_2H_5 . Az(CH_3)AzO_2 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_9H_{11}O_4Az_3$. Méthylaminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzHCH_3$ = 1. 4. 2. 6. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

$C_9H_{11}O_5Az_3$. Oxyéthylméthylamidodinitrobenzène ($OC_2H_5 . AzHCH_3 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_9H_{12}O_3Az_2$. Oxyméthylnitro. p. xylidine ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . OCH_3$ = 1. 4. 2. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

Digitized by Google

$C_9H_{16}OAz_2$. Nitroso-triacétonine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 417.

$C_9H_{16}O_2Az_2$. Nitroso-triacétonamine. *A P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 417.

$C_9H_{18}OAz_2$. Nitrosotétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 416.

9. IV.

$C_9H_{11}O_2Az_2Br$. Bromonitropseudocumidine ($CH_3 . CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . Br = 1.3.4.2.6.5$). *J. J Blanksma*. Préparation, 48.

$C_9H_{12}O_5Az_2S$. Acide nitropseudocumidinesulfonique ($CH_3 . CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . SO_3H = 1.3.4.2\ 6.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 47. Transformation en nitropseudocumidine, 48.

$C_9H_{12}O_6Az_2S$. Acide oxyméthylnitro. p. xylidinesulfonique ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzH_2 . SO_3H . OCH_3 = 1.4.2.6.5.3$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 50.

$C_9H_{17}OAz_2Br$. Nitroso. γ. bromotétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 417.

Groupe C_{10}.

10. III.

$C_{10}H_{11}O_8Az_3$. Ether diéthylique de la trinitropyrocatéchine ($OC_2H_5 . OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2 . AzO_2 = 1.2.3.4.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 42.

$C_{10}H_{12}O_6Az_2$. Ether diéthylique de la dinitropyrocatéchine ($OC_2H_5 . OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2 = 1.2.3.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_{10}H_{12}O_6Az_4$. Ethylnitraminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . Az(C_2H_5)AzO_2 = 1.4.2.6.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

$C_{10}H_{12}O_7Az_4$. Oxyéthyldinitrophényléthylnitramine ($OC_2H_5 . Az(C_2H_5)AzO_2 . AzO_2 . AzO_2 = 1.2.3.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_{10}H_{13}O_4Az_3$. Ethylaminodinitro. p. xylène ($CH_3 . CH_3 . AzO_2 . AzO_2 . AzHC_2H_5 = 1.4.2.6.5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 51.

Digitized by Google

$C_{10}H_{13}O_5Az_3$. Oxyéthyl-éthylamidodinitrobenzène ($OC_2H_5 . AzHC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 2. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

10 V.

$C_{10}H_{16}O_9AzS_2K$. Myronate de potassium. *H. ter Meulen*. Dédoublement par la myrosine en présence de divers sucres, 475.

Groupe C_{11}.

11. III.

$C_{11}H_{21}O_2Az$. Tétraméthylpipéryluréthane méthylique. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 412.

Groupe C_{12}.

12. II.

$C_{12}H_8S_2$. Diphénylènedisulfure (Thianthrène). *J. Boeseken*. Préparation, 220. Combinaison avec le chlorure d'aluminium, 221. Dibromure, 222.

$C_{12}H_{10}S$. Diphénylsulfure. *J. Boeseken*. Préparation, 216, 217, 219. Combinaison avec le chlorure d'aluminium, 219, 220.

$C_{12}H_{16}O_7$. Arbutine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 465.

12. III.

$C_{12}H_{16}O_7Az_2$. Ether triéthylique de la dinitrophloroglucine ($OC_2H_5 . OC_2H_5 . OC_2H_5 . AzO_2 . AzO_2$ = 1. 3. 5. 2. 6). *J. J. Blanksma*. Préparation, 43.

Groupe C_{13}.

13. II.

$C_{13}H_{10}O$. Benzophénone. *W. Alberda van Ekenstein* et *J. J. Blanksma*. Préparation des nitrophénylhydrazones méta 36, ortho 37.

$C_{13}H_{10}Cl_2$. Dichlorure de benzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 3.

Digitized by Google

$C_{13}H_{18}O_7$. Salicine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 454.

13. III.

$C_{13}H_{10}OCl_2$. 4. 4'. Dichlorobenzhydrol. *P. J. Montagne*. Préparation, 114. Acétate, 117.

$C_{13}H_{11}O_6Az_3$. 3. Oxy. 6. méthoxy. 2. 4. dinitrodiphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 318.

Groupe C_{14}.

14. III.

$C_{14}H_{13}O_5Az_3$. Anilidodinitrophénétol ($OC_2H_5 . AzHC_6H_5 . AzO_2 . AzO_2 = 1. 2. 3. 5$). *J. J. Blanksma*. Préparation, 41.

$C_{14}H_{13}O_6Az_3$. 3. 6. Diméthoxy. 2. 4. dinitrodiphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 317.

4. 5. Diméthoxy. 2. 6. dinitrodiphénylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 318.

$C_{14}H_{17}O_6Az$. Indican. *H. ter Meulen*. Préparation, 468. Dédoublement, en présence de divers sucres, par l'enzyme contenu dans les feuilles de Polygonum tinctorium, 471.

Groupe C_{15}.

15. I.

$C_{15}H_{24}$. Dilemène. *A. W. K. de Jong*. Préparation, 311.

15. II.

$C_{15}H_{14}O$. 4. 4'. Diméthylbenzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 4.

$C_{15}H_{14}Cl_2$. Dichlorure de diméthylbenzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 4.

$C_{15}H_{16}O_9$. Esculine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 463.

15. III.

$C_{15}H_{20}O_6Az_4$. Picryltétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. Préparation, 414.

Digitized by Google

Groupe C_{16}.

16. II.

$C_{16}H_{14}O_2$. Oxyméthyl-benzalacétophénone. *C. H. Sluiter*. Préparation, 370.

$C_{16}H_{22}O_8$. Coniférine. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 466.

16. III.

$C_{16}H_{23}OAz$. Benzoyltétraméthylpipéridine. *A. P. N. Franchimont* et *H. Friedmann*. 414.

Groupe C_{17}.

17. II.

$C_{17}H_{16}O_2$. Oxyéthyl-benzalacétophénone., *C. H. Sluiter*. Préparation de deux stéréoisomères, 369.

Dibenzoyl-éthylméthane. *C. H. Sluiter*. Préparation, 370.

$C_{17}H_{18}O$. 1. 3. 1'. 3'. Tétraméthylbenzophénone. *J. Boeseken*. Préparation, 4.

Groupe C_{19}.

19. II.

$C_{19}H_{13}Cl_3$. 4. 4'. 4''. Trichlorotriphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 122 et 130. Examen cristallographique, 123 et 131.

$C_{19}H_{15}Cl$. Chlorure de triphénylméthane. *J Boeseken*. Préparation, 210.

$C_{19}H_{19}Az_3$. 4. 4'. 4''. Triaminotriphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 128.

19. III.

$C_{19}H_{13}O_6Az_3$. 4. 4'. 4''. Trinitrotriphénylméthane. *P. J. Montagne*. Préparation, 125.

$C_{19}H_{13}O_7Az_3$. 4. 4'. 4''. Trinitrotriphénylcarbinol. *P. J. Montagne*. Préparation, 127. Examen cristallographique, 128.

Groupe C_{20}.

20. III.

$C_{20}H_{27}O_{11}Az$. Amygdaline. *H. ter Meulen*. Dédoublement par l'émulsine en présence de divers sucres, 454.

Digitized by Google

Groupe C_{21}.

21. II.

$C_{21}H_{18}S_3$. Trithiobenzaldéhyde. *J. F. Suyver*. Préparation des isomères α et β, 397. Transformation de la modification α en son isomère β, 399.

Groupe C_{26}.

26. III.

$C_{26}H_{16}OCl_4$. 4. 4'. 4''. 4'''. Tétrachlorobenzopinacoline. *P. J. Montagne*. Préparation, 121. Dédoublement, 122.

$C_{26}H_{18}O_2Cl_4$. 4. 4'. 4''. 4'''. Tétrachlorobenzopinacone. *P. J. Montagne*. Préparation, 118. Dédoublement, 118.

Groupe C_{34}.

34. II.

$C_{34}H_{42}O_{20}$. Xanthorhamnine. *H. ter Meulen* Dédoublement par la rhamninase en présence de divers sucres, 449.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google